

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Г.В. ВИНОГРАДОВА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. А.В. ТОПЧИЕВА РАН

XXXI
СИМПОЗИУМ
ПО РЕОЛОГИИ



60 ЛЕТ
ЛАБОРАТОРИИ
РЕОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

МОСКВА 2024

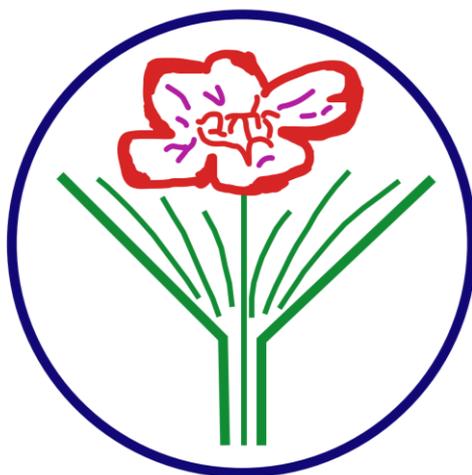
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ИМ. А.В. ТОПЧИЕВА РАН

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Г.В. ВИНОГРАДОВА

XXXI СИМПОЗИУМ ПО РЕОЛОГИИ

ПОСВЯЩЕННЫЙ 60-ЛЕТИЮ
ЛАБОРАТОРИИ РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ



МОСКВА
12–15 НОЯБРЯ 2024 г.

УДК 532.135:532.6:547:542.07:544.7

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

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

Сборник представляет интерес для научных работников, студентов высших учебных заведений, аспирантов, 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 химических наук
кандидат химических наук*

*М.В. Миронова
Л.А. Варфоломеева
А.А. Шабeko*

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

ISBN 978-5-6052873-8-4



9 785605 287384 >

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Сопредседатели

чл.-корр. РАН, д.х.н. Куличихин В.Г. ИНХС РАН
к.х.н. Миронова М.В. ИНХС РАН

Члены оргкомитета

д.х.н. Деркач С.Р. МАУ
к.т.н. Зуев К.В. ИНХС РАН
д.ф.-м.н. Кузнецов Н.М. НИЦ «Курчатовский институт»
д.ф.-м.н. Малкин А.Я. ИНХС РАН
д.ф.-м.н. Патлажан С.А. ФИЦ ХФ РАН
д.т.н. Редина Л.В. РГУ им. А.Н. Косыгина
д.ф.-м.н. Рожков А.Н. ИПМех РАН
к.х.н. Скворцов И.Ю. ИНХС РАН
д.ф.-м.н. Столин А.М. ИСМАН
к.т.н. Хохлов А.В. МГУ им. М.В. Ломоносова
д.т.н. Черных В.Я. НИИХП

Секретариат

к.х.н. Варфоломеева Л.А. ИНХС РАН
к.т.н. Френкин Э.И. ИНХС РАН
Шабeko А.А. ИНХС РАН

Проведение XXXI Симпозиума по реологии поддержано:



НПО БИОТЕХКОМПОЗИТ
акционерное общество

АО "НПО "БИОТЕХКОМПОЗИТ"
140170, Россия, Московская область,
г. Шатура, ул. Савушкина, д. 3



ГК «ФИАНУМ ЛАБ»
127540, г. Москва, ул. Дубнинская, д. 14,
корпус 4



ИП Смыслов Александр Геннадьевич,
454004, Челябинская обл, Челябинск,
ул. Академика Королева, д. 48



1963 – основание лаборатории Реологии полимеров ИНХС АН СССР

1965 – проведение первого Симпозиума по реологии

1992 – основание Реологического общества им. Г.В. Виноградова

Дорогой коллега!

Несмотря на достаточно тяжелые времена, лаборатория реологии полимеров ИНХС РАН решила провести в этом году 31-ый симпозиум реологического общества имени Г.В. Виноградова. Его проведение находится в русле вовлечения ученых разных специальностей в реологические разработки, заложенном профессором Г.В. Виноградовым. В организации симпозиума, в основном, участвовали молодые сотрудники лаборатории под руководством нового Председателя общества Марии Владимировны Мироновой. Время идет вперед, и мы потихоньку взрослеем, мужаем и стареем. Лаборатория тоже живой организм. Он постоянно меняется, а после 60-летия начинает стареть. Новый импульс в появлении и развитии новых идей и концепций может дать только амбициозная молодежь, но под внимательным «присмотром» ветеранов. Сейчас такой момент наступил, и я желаю успеха в проведении симпозиума молодым сотрудникам лаборатории и участникам из других научных подразделений, а также всем ветеранам, уже обогатившим эту науку и достигшим не только высшего уровня компетенции, но и умения выслушивать и понимать молодых. В этом единении проявляется душа лаборатории, а она не стареет.

Ваш В.Г. Куличихин

**ПЛЕНАРНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

ELECTORHEOLOGICAL EFFECT IN POLYELECTROLYTES UNDER STRONG ELECTRIC FIELD

Arinstein A.*, Martin P., Vasilyev G., Zussman E.

Technion – Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

*mearin@technion.ac.il

Having ionizable groups which, in polar solvents (water, for example), can dissociate into charged macromolecules and small counterions, polyelectrolyte macromolecules are affected by electrostatic interaction, that, in turn, can result in arising of additional unusual properties of polyelectrolyte solutions.

When polyelectrolyte solutions are exposed to an electric field, the situation becomes much more complicated and interesting. Indeed, it is well known that electric fields have a strong impact on the state of systems containing free ions, resulting in their movement and redistribution. A viscosity modification can be observed in liquid systems containing mobile ions (or poly-ions). Such a phenomenon is known as the electrorheological effect and is well described both experimentally [1, 2], as well as theoretically on the basis of computer simulations [3, 4].

We will discuss the electrorheological effects in polyelectrolytes under strong electric field laminar flow, with the electric field applied parallel to the flow direction in contrast to previous studies by several authors (see, for example, paper [5]). The above effect was studied for dilute, semi-dilute, and entangled polyelectrolytes under different electric field strengths.

Electrorheological effects result in changes in liquid viscosity, so the viscometry method can be used to measure them. To simplify rheological testing while increasing their accuracy, we used Zhukovsky's comparative viscometer (see Figure 1, left), more exactly, its modification allowing to apply an electric field along the polyelectrolyte solution flow direction (see Figure 1, right).

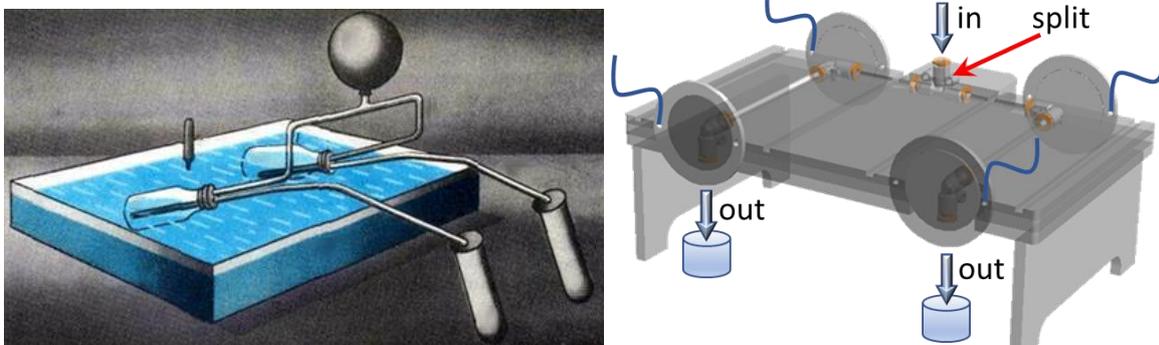


Fig. 1. Operation principles of Zhukovsky comparative viscometer (left), and its modification allowing to apply an electric field along the polyelectrolyte solution flow direction (right).

The main difference in modified version compare to original one is that the flowing from the pump liquid initially moves through a one tube, splitting thereafter in two flows through two identical tubes. The electrodes, situated in the beginning and in the end of the straight each tube regions, allows one to apply electric field along the one of the tubes, parallel or antiparallel to the polyelectrolyte solution flow direction.

When the electric field is applied to one of the channels the polyelectrolyte viscosity is assumed to be change, and that will result in the fact that the amount of collected liquid in the glasses will differ. Just this difference, more exactly, the ration of liquid amounts, is our measured parameter. The measurement results are presented in the Figure 2.

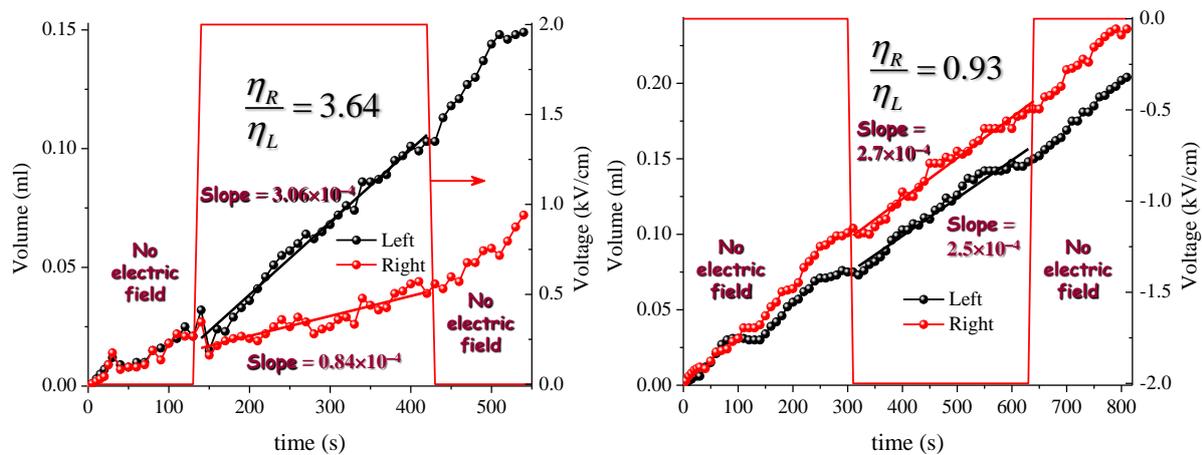


Fig. 2. Viscosity of solution of 7.585% NaPSS in MilliQ water. Left: the electric field is applied to the right channel antiparallel to the flow direction; right: the electric field is applied to the right channel parallel to the flow direction.

It turned out that the polyelectrolyte solution viscosity does depend on the applied electric field in configuration in question. When the electric field is applied parallel to flow direction, the fluid viscosity is decreasing, whereas in case of antiparallel configuration, the fluid viscosity is increasing. In doing so, the viscosity modification is much sufficient in case of antiparallel configuration compare to the case of parallel configuration.

1. Huang X., Wen W., Yang Sh., Sheng P. // Nature Materials. 2003. V. 2, P. 727.
2. Huang X., Wen W., Yang Sh., Sheng P. // Solid State Communications. 2006. V. 139, P. 581.
3. Yamamoto S., Matsuoka T., Takahashi H., and Kurauchi T. // Journal of Rheology 1993. V. 37, P. 554.
4. Atten P., Foulc J.-N. and Felici N. // International Journal of Modern Physics B. 1994. V. 8, P. 2731.
5. Thurston G.B. and Gaertner E.B. // Journal of Rheology. 1991. V. 35, P. 1327.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Вшивков С.А.*, Русинова Е.В., Ефимов И.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург

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

Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития. Влияние поля заключается в повороте (ориентации) макромолекул в некотором преимущественном направлении, зависящем от знака их анизотропии диамагнитной восприимчивости. Это приводит к усилению межцепного взаимодействия, увеличению температуры образования жидкокристаллических фаз в растворах, росту вязкости [1]. Увеличение вязкости под действием магнитного поля (магнитореологический эффект) обнаружено и для магнитных жидкостей [2]. Было установлено, что в покоящихся композициях наблюдается структурообразование в результате магнитодипольного взаимодействия частиц и ориентации анизодиаметрических элементов структуры вдоль силовых линий магнитного поля. По мере увеличения скорости сдвига происходит разрушение агрегатов и уменьшение вязкости. Важной особенностью реологических свойств магниточувствительных систем является их зависимость от взаимной ориентации сдвигового и магнитного полей.

Целью данной работы явилось изучение влияния магнитного поля на структуру и реологические свойства растворов эфиров целлюлозы (ГПЦ, ЭЦ, ЦЭЦ, ГЭЦ), и магнитных жидкостей: наночастицы FeO_x в системах: полиоксипропилендиол/ H_2O , ЭЦ/ДМАА; наночастицы Fe в системах: H_2O /глицерин, ЭЦ/ДМАА, аэросил/полидиметилсилоксан и аэросил/полиэтиленгликоль.

Вязкость определяли с помощью реометра “Rheotest RN 4.1” Магнитное поле создавали при помощи двух магнитов, один из которых с напряженностью $H_{\perp}=3.7$ кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора, другой – с $H_{\parallel}=3.6$ кЭ и направлением силовых линий, параллельным оси вращения ротора. Рабочий узел с раствором выдерживали в магнитном поле 20 мин и измеряли вязкость в магнитном поле при увеличении скорости сдвига. В магнитном поле вязкость изотропных растворов эфиров целлюлозы увеличивается, анизотропных – уменьшается. При изучении влияния магнитного поля на структуру растворов кювету с раствором полимера выдерживали при $H_{\perp}=9$ кЭ в течение 50 мин. Затем измеряли оптическую плотность в течение 5–10 мин после прекращения воздействия поля. Наложение магнитного поля приводит к образованию супрамолекулярных частиц. Эта структура фиксируется при испарении растворителя и проявляется в ориентации полос

рельефа поверхности образующихся пленок. Концентрационные зависимости размеров частиц описываются кривыми с максимумом при концентрации перехода изотропный раствор – анизотропный раствор.

Суспензии наночастиц готовили диспергированием порошка железа и его оксида в дисперсионной среде с помощью ультразвукового процессора Core-Palmer CPX 750. В качестве стабилизатора суспензии использовали цитрат натрия. Измерение вязкости магнитных жидкостей проводили при помощи модифицированного вискозиметра Оствальда. Поперечное магнитное поле создавали при помощи магнита с $H_{\perp}=3.7$ кЭ. Дисперсную систему помещали в вискозиметр, выдерживали в поле 1 минуту и начинали измерение времени истечения. Магнитное поле увеличивает вязкость, при этом концентрационные зависимости вязкости описываются кривыми с максимумами. вязкость систем в поперечном магнитном поле больше, чем в продольном.

1. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Физика и химия полимеров. Поведение диамагнитных макромолекул в магнитном поле. Лань: Санкт-Петербург, 2018.
2. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // Rheol Acta. 2016. V. 55. P. 155.
3. Vshivkov S.A., Avvakumova A.S. // Polymer Sci. Series A. 2017. V. 59. P. 764.

МЕЖФАЗНАЯ СДВИГОВАЯ РЕОЛОГИЯ: МЕТОДЫ И ПРИМЕНЕНИЕ

Деркач С.Р.

Мурманский арктический университет, Мурманскderkachsr@mstu.edu.ru

Представлен обзор различных методов межфазной сдвиговой реологии для измерения характеристик текучести жидких границ раздела фаз при деформациях сдвига [1, 2]. Также представлены некоторые избранные примеры экспериментальных результатов, демонстрирующие применение различных методов к различным химическим системам.

Многие коллоидные системы, например, такие как пены и эмульсии, содержат большие границы раздела фаз, и, следовательно, существует значительное влияние межфазной реологии на объемную реологию таких систем. В общем случае межфазная реология описывает функциональную взаимосвязь между деформацией межфазного слоя, находящегося на границе раздела, напряжениями, действующими в нем, и результирующими потоками в прилегающих жидких фазах. Реология сдвига межфазных адсорбционных слоев ПАВ на границах воздух/жидкость и жидкость/жидкость, актуальна в широком спектре технических применений, таких как монослои, вспенивание или эмульгирование.

Различные методы межфазной реологии можно классифицировать на косвенные и прямые. Косвенные методы, основанные на смещении частиц индикатора, размещенных на границе раздела, регистрируются и анализируются с помощью анализа изображений. В то время как при использовании прямых методов непосредственно измеряется смещение или крутящий момент зонда, расположенного в пределах границы раздела. Одним из важных моментов при создании таких приборов является обеспечение достаточной чувствительности для обнаружения напряжений в межфазном слое при наличии напряжений в соседних жидких субфазах.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № № 22-16-20046.

1. Krägel J., Derkatch S.R., Miller R. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 144. P. 38–53.
2. Kragel J., Derkatch S.R. // In: Progress in Colloid and Interface Science. Interfacial rheology. Ed. R. Miller, L. Liggieri. Leiden-Boston: Brill, Vol.1. Chapt. X. 2009. P. 372-428.

РОЛЬ ЛАБОРАТОРИИ РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ ИНХС РАН В СТАНОВЛЕНИИ И РАЗВИТИИ СОВЕТСКОЙ/РОССИЙСКОЙ РЕОЛОГИЧЕСКОЙ ШКОЛЫ

Куличихин В.Г.

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

klch@ips.ac.ru

Становление реологии, как самостоятельной науки, началось в СССР в предвоенные и продолжилось в послевоенные годы. Прежде всего, речь шла о коллоидных объектах и такие ученые как П.А. Ребиндер, М.П. Волярович и др. заложили основу для измерения вязкости и упругости различных гетерофазных систем в те годы. Профессор Георгий Владимирович Виноградов после увольнения из Академии бронетанковых войск, где он занимался консистентными смазками, по семейным обстоятельствам, перешел на работу в институт нефтехимического синтеза (ИНХС АН СССР). К тому времени, бурный расцвет переживали полимеры и это обстоятельство сыграло ключевую роль в организации в институте, где незадолго до этого появилась лаборатория Б.А. Долгопоска, занимающаяся синтезом гибкоцепных эластомеров, в 1964 г. лаборатории реологии полимеров.

Лаборатория в инструментальном плане начиналась, практически, на пустом месте, но в ИНХС было мощное конструкторское бюро, и Г.В. Виноградову удалось убедить и руководство СКБ, и дирекцию института в необходимости разработки конструкций и выпуске малых серий современных в то время реологических приборов. Поскольку интерес к реологическим исследованиям возник во многих научных учреждениях, то лаборатория стала быстро наполняться молодыми энергичными сотрудниками и аспирантами их разных уголков СССР. Особо хочу отметить появление в лаборатории Александра Яковлевича Малкина, который достаточно быстро защитил кандидатскую, затем докторскую диссертации и стал близким научным партнером Г.В. Виноградова. В 1977 г. они написали и издали мировой бестселлер – монографию «Реология полимеров», которая в 1980 г. была переведена на английский язык и стала руководством к действию тысяч специалистов в области реологии.

Харизма Г.В.Виноградова и его лидерские амбиции позволили объединить все реологическое сообщество СССР и организовать симпозиумы по реологии, которые, как правило, проводились в разных городах. Чрезвычайно полезным дополнением к симпозиумам стали Школы по реологии, а затем по реологии и физико-химической механике. В результате, советские ученые вышли на мировую арену, активно участвуя в различных научных событиях, включая Европейские конференции и мировые

конгрессы. Такая ситуация сохранялась до 1986 г., когда по состоянию здоровья Г.В. Виноградову пришлось уйти на пенсию, в лаборатории началась новая жизнь.

Практически одновременно с этим, директором ИНХС РАН стал академик Николай Альфредович Платэ, который большое внимание уделял полимерам, их функциональным характеристикам, применению в медицине, а также особенностям переработки, а значит и реологии. В лаборатории сменились объекты исследования и вместо гибкоцепных каучуков появились жесткоцепные полиамиды и полиэфиры. Большое внимание сотрудниками лаборатории уделялось исследованию жидкокристаллического состояния как в растворах ароматических полиамидов, так и в расплавах ароматических полиэфиров. В суровые годы после распада Советского Союза именно академик Н.А.Платэ, благодаря своим связям с зарубежной научной общественностью и высокому человеческому авторитету, смог организовать контракты с иностранными компаниями и таким образом обеспечить сотрудников института достойными доходами. Но даже в эти трудные времена не нарушалась периодичность симпозиумов по реологии, что обеспечивали бессменный заместитель заведующего лабораторией Эрнст Исаакович Френкин и Людмила Игнатьевна Иванова.

Лаборатория реологии полимеров активно участвовала в сотрудничестве с международными фирмами, а работа с фирмой Corium (США) позволила внедрить в круг задач создание гидрогелевых и гидроколлоидных композиций для медицинских применений, включая защиту кожи, а также трансдермальному и трансмукозальному введению лекарственных препаратов. Кроме реологического тестирования соответствующих композиций, необходимого для получения готовых изделий, в лаборатории активно использовались сдвиговый и сжимающий пластометры, моделирующие поведение пластырей при их экспериментальной носке.

Решающий импульс появлению и развитию в лаборатории тематики, связанной с формированием искусственных и синтетических волокон, придал приход в лабораторию Людмилы Константиновны Головой. С этого времени в лаборатории появились стенды формирования – сначала целлюлозных, а затем полиакрилонитрильных, полиамидбензимидазольных и других термостойких и огнестойких волокон. Поскольку все они формируются из растворов полимеров, то большое внимание стало уделяться реологии растворов полимеров, причем не только при сдвиге, но и при растяжении. При этом мы активно работали с международными организациями, занимающимися реологией, и вершиной этих связей стало проведение в Суздале в 2011 г. Европейской конференции по реологии.

В настоящее время руководство лабораторией сосредоточено в руках молодых сотрудников. Ветераны оказывают посильную помощь и помогают молодежи

авторитетом и ценными советами. Идея провести 31 симпозиум по реологии Реологического общества имени Г.В.Виноградова принадлежит, в основном, молодым, в частности, Кириллу Владимировичу Зуеву, который стал новым заведующим, призванным сохранять и углублять традиции лаборатории с 60-летней историей.

РЕОЛОГИЯ ПЛАСТИЧНЫХ СРЕД

Малкин А.Я.

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

alex_malkin@mig.phys.msu.ru

В докладе рассмотрено понятие о пластичности, которое в реологии понимается двояко.

Применительно к средам, способным к течению, обычно используется термин вязко-пластичность, под которым понимают текучесть т.н. вязко-пластичных сред. Это, как общее правило, многокомпонентные материалы, в которых возможно образование твердообразной (или гелеобразной) структуры, обладающей определенной прочностью. При разрушении этой структуры по достижении некоторого напряжения, называемого пределом текучести, происходит переход от твердообразного в текучее состояние, иногда называемое «пластическим», а вязкость среды в этом состоянии «пластической вязкостью». Однако в последнее время в англоязычной литературе получил распространение более точный термин *yielding media* или *yielding fluids*, т.е. жидкости, обладающие пределом текучести.

Рассмотрено современное понимание предела текучести не как индивидуальной физической характеристики данного материала, а как явления, зависящего от временного фактора и связанного с тиксотропией структуры жидкости. Обсуждено понятие о минимально достижимом, имеющим физически смысл, пределе текучести.

Применительно к твердым материалам понятие пластичности определяется как способность к ограниченным необратимым деформациям, величина которых зависит от напряжения, но не от времени. Материалы, которые могут претерпевать пластические деформации являются упруго-пластическими. Такими свойствами обладают не только металлы и керамики, но и концентрированные суспензии, эмульсии, твердые полимеры при больших деформациях, а также сверхвысокомолекулярный полиэтилен.

Порог перехода из твердого в пластическое состояние связан с накоплением критической энергии изменения формы, что отвечает максимальным сдвиговым напряжениям. Этот критерий, по-видимому, относится не только к твердым телам, но и к переходу из твердообразного состояния к течению в жидкостях.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 23-69-10001,

<https://rscf.ru/en/project/23-69-10001/>.

**РОЛЬ РЕОЛОГИИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ФОРМИРОВАНИИ
МИКРОВОЛОКОН ПРИ ТЕЧЕНИИ В МИКРОКАНАЛАХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Патлажан С.А.^{1,2*}, Кравченко И.В.², Рошин Д.Е.¹

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва*

²*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка*

*[*sapat@yandex.ru](mailto:sapat@yandex.ru)*

В докладе будет дан краткий обзор современных представлений о процессах деформирования ньютоновских и неньютоновских капель при течении в микроканалах. В оригинальной части внимание будет сосредоточено на рассмотрении особенностей деформационного поведения псевдопластичных капель связанных с зависимостью их вязкости от скорости сдвига. Будут приведены результаты компьютерного моделирования условий формирования простых и композитных микроволокон таких жидкостей при течении простого сдвига и фокусирующем течении в микроканалах с резким сужением. В частности, будет показано, что вариации распределения вязкости в объеме псевдопластичных капель в процессе течения могут приводить к значительным изменениям их деформационного поведения по сравнению с ньютоновскими каплями. Например, установлено, что удлинение капли при течении простого сдвига существенно зависит от чувствительности вязкости дисперсной жидкости к скорости сдвига, демонстрируя осцилляционное поведение при резком снижении вязкости либо ступенчатый рост длины для слабо неньютоновских капель. При фокусирующем течении в микроканале с резким сужением псевдопластичная капля растягивается меньше, чем ньютоновская, а с ростом капиллярного числа проявляет большую неустойчивость.

С другой стороны, динамическое поведение композитных капель с псевдопластичной оболочкой также демонстрирует существенное отличие от поведения соответствующей капли с ньютоновскими компонентами. В частности, псевдопластичная оболочка композитной капли оказывается более устойчивой и растягивается меньше, чем ньютоновская оболочка. Данный эффект непосредственно связан с зависимостью вязкости псевдопластичной оболочки от скорости деформаций. Проведенные исследования дают возможность установить критерии формирования композитных микроволокон.

*Работа выполнена при поддержке Госзаданий ФИЦ ХФ РАН по теме FFZE-
2022-0009 и ФИЦ ПХФ МХ РАН № 124013000760-0.*

ДВА ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СЛУЧАЯ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Пахомов П.М.*, Хижняк С.Д.

Тверской государственной университет, Тверь

[*pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)

Рассмотрены реологические свойства и структурные перестройки при переходе раствор ↔ гель в двух системах: 1) растворы и термообратимые гели на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в жидком парафине и 2) супрамолекулярные гидрогели на основе слабо концентрированных растворов (~0.01%) L-цистеина и нитрата серебра (цистеин-серебряный раствор – ЦСР). Хорошо известно [1-3], что с помощью гель-технологии получают сверхпрочные волокна из СВМПЭ, а ЦСР и гидрогели на их основе могут быть использованы в биомедицинских целях [4].

Установлено, что резкий рост вязкости (на 4 порядка) при переходе от раствора к гелю СВМПЭ обусловлен формированием редкой пространственной сетки с микрокристаллическими узлами. Гели СВМПЭ термообратимы, а узлы сетки можно легко распутать при использовании отечественной гель-технологии и получить волокна СВМПЭ с рекордной прочностью 4 ГПа и модулем упругости 180 ГПа.

Супрамолекулярные гидрогели на основе ЦСР, помимо термообратимости, обладают тиксотропными свойствами, т.е. при механическом встряхивании переходят в состояние раствора, а при нахождении в покое снова образуют гель [4]. Структурные исследования показали, что редкая полиэлектролитная сетка, образованная супрацепочками из молекул меркаптида серебра (цвиттер-ион), и слабыми узлами, созданными при введении солей металлов (инициатор гелеобразования, например, сульфат натрия с концентрацией ~0.001%), легко разваливается при тепловом и механическом воздействии.

Для повышения прочности гидрогелей и получения из них пленочных материалов предложено вводить в ЦСР водорастворимые полимеры (ПВС, ПЭГ, полисахариды и др.), что также важно для расширения области их применения [5].

Путем УФ облучения растворов и гидрогелей имеется возможность создавать в них наночастицы серебра и изменять биоактивные и цитотоксические свойства [6-7].

1. Kalb B., Pennings A.J. // Polym. Bull. 1979. V.1. P.871.
2. Smith P., Lemstra P.J. // J. Mater. Sci. 1979. V.15. P.50.
3. Пахомов П.М., В.П. Галицын, С.Д. Хижняк, А.Е. Чмель. // Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. Тверь: ТвГУ, 2012. 327с.

4. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. // Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ. 2011. 269с.
5. Вишневецкий Д.В., Адамян А.Н., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Известия РАН, серия химическая, 2020. Т.69. №8, С.1443.
6. Адамян А.Н., Хижняк С.Д., Барсегян Т.А., Иванова А.И., Малышев М.Д., Пахомов П.М. // Известия РАН, серия химическая, 2022. Т.71. №10. С.2130.
7. Потапенкова Т.В., Вишневецкий Д.В., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Известия РАН, серия химическая, 2022. Т.71. №10. С.2123.

РЕОЛОГИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ВОЛОКОН МЕТОДАМИ КОАГУЛЯЦИОННОГО И ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Редина Л.В.*, Колоколкина Н.В.

Российский государственный университет им. А.Н.Косыгина

(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва

*lyredina@mail.ru

Фторсодержащие полимеры, прежде всего полифторалкилакрилаты, благодаря своим уникальным свойствам широко используются в мировой практике для лиофобизации поверхности волокон - снижения их смачиваемости жидкостями различной химической природы, в т.ч. с низким поверхностным натяжением типа масел, воды, а также токсичными агрессивными продуктами, уменьшения адгезии и сорбции по отношению к твердым загрязнениям – частицам [1,2].

Для изменения свойств поверхности обработке обычно подвергают текстильные материалы на заключительной стадии их получения - при отделке. Однако при этом полимерный модификатор концентрируется лишь в наружном слое волокна, обеспечивая снижение его поверхностной энергии. Если полученный таким образом модифицированный материал эксплуатируется в условиях многоцикловых нагрузок или подвергается интенсивному механическому воздействию (изгиб, истирание), то защитный поверхностный слой может нарушаться, а уровень антиадгезионных свойств существенно снижаться. Несомненно, что высокая устойчивость лиофобного эффекта может быть достигнута при введении модификатора в структуру волокна, как это наблюдается в результате введения добавок в раствор или расплав перед формованием волокна или пленки. Введение в раствор или расплав перед формованием малых добавок различных веществ, особенно полимерных, является одним из эффективных приемов влияния на структуру и свойства полимерных материалов (волокон, пленок). Этот способ, так называемой «композитной модификации» [3] позволяет без существенного изменения условий формования и последующих операций сообщать готовым материалам новые ценные свойства. Равномерное распределение фторсодержащего модификатора по всему сечению волокна должно обеспечить сохранение лиофобных, а также физико-механических свойств волокон при их длительном контакте с агрессивными и токсичными жидкостями, зачастую обладающими высокими диффузионными свойствами.

Нами исследована возможность получения волокон с высоким уровнем антиадгезионных свойств при введении в его структуру различных фторсодержащих добавок методами коагуляционного формования и электроформования.

Одним из показателей, влияющих на процесс как коагуляционного формирования из растворов полимеров, так и электроформования (ЭФВ), является вязкость формовочных растворов. При исследовании реологических свойств формовочных растворов на основе поливинилового спирта, ацетата целлюлозы, фторопласта 42 было установлено, что введение в их состав добавок фторсодержащих компонентов в виде латексов, растворов и ПАВ по-разному влияет на вязкость, причем этот эффект зависит как от концентрации вводимого вещества: с ее повышением вязкость увеличивается, так и от строения добавок, что влияет на их совместимость с компонентами системы. Характер кривых течения раствора с добавкой фторПАВ свидетельствует о значительном снижении вязкости.

Для формовочных растворов, которые перерабатывают методом ЭФВ была установлена концентрация, называемая точкой кроссовера, при переходе через которую в полимерном растворе формируется непрерывная, способная передавать усилие пространственная структура, или так называемая флуктуационная сетка зацеплений, и происходит переход из режима разбавленных в режим умеренно концентрированных растворов. По результатам проведенных исследований для растворов на основе ПВС и фторопласта 42, она составила 7,5 и 10% соответственно.

Формование волокон коагуляционным способом осуществляли на стендовом лабораторном оборудовании для формирования волокон - установке МУЛ-1. Электроформование волокон проводили на установке «Nanospider» NS LAB 200S. Получены модифицированные волокна в повышенном эффектом гидрофобности за счет введения в их структуру фторсодержащих добавок. Отмечено повышение угла смачивания сформованных волокон и волокнистых материалов в 2 раза за счет введения 3-5 % добавок. Достигнутый уровень гидрофобности составил по углу смачивания $120^{\circ} - 140^{\circ}$, что характерно для ультрагидрофобных поверхностей.

1. Новое в технологии соединений фтора/ Под ред. Н. Исикава. М.: Мир, 1984. 426с.
2. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития // Журнал Рос. хим. общества им. Д.И.Менделеева, 2008. L 11. № 3. С.7-12.
3. Перепелкин К.Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов // Хим. волокна.- 2005.- № 2.- С.32-49.

УДАР КАПЛИ ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА ПО ПЛАСТИНЕ С ОТВЕРСТИЕМ

Руденко А.О., Рожков А.Н.*

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

**rozhkov@ipmnet.ru*

Общеизвестно, что основной путь передачи инфекции от больного человека к здоровому – воздушно-капельный. Для защиты от инфекции используются медицинские маски, которые имеют отверстия для прохождения воздуха для дыхания и, вместе с тем, препятствующие движению капель ротовой жидкости – потенциальных переносчиков инфекции. Изучение ротовой жидкости методом утончающейся нити позволило установить, что её реология близка к реологии водных растворов полиакриламида молекулярной массы 11 млн. и концентраций 100 и 1000 млн^{-1} [1]. В настоящей работе эти жидкости (далее ПАА-10 и ПАА-1к) использовались для моделирования процессов проникновения капель ротовой жидкости через отверстие в тонкой пластине, вода исследовалась в качестве «нулевого» варианта.

Схема эксперимента показана на рис. 1, типичные видеозаписи представлены на рис. 2, а наблюдаемые и рассчитанные траектории капель приведены на рис. 3.

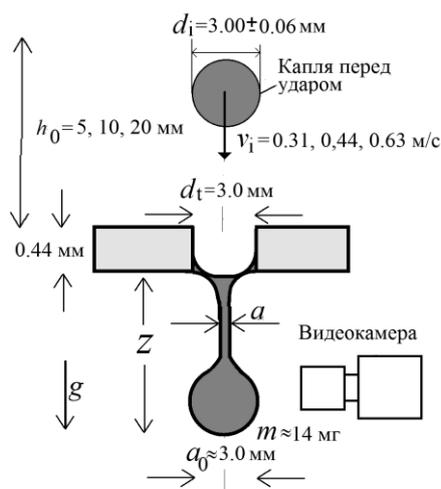


Рис. 1. Схема эксперимента

Экспериментальные наблюдения показывают, что, несмотря на равенство диаметров капли и отверстия, во всех опытах капли касались краёв отверстия, вероятно, благодаря некоторым колебаниям капель в полёте. Касания вызывали торможения капель. Так при падении с высоты 5 мм все капли независимо от концентрации останавливались в отверстии (см., например, рис. 2б); при падении с высоты 10 мм капли воды и ПАА-100 (см. 2а) пролетали сквозь отверстие, а капли ПАА-1к останавливались; при падении с высоты 20 мм все капли пролетали сквозь отверстие [2].

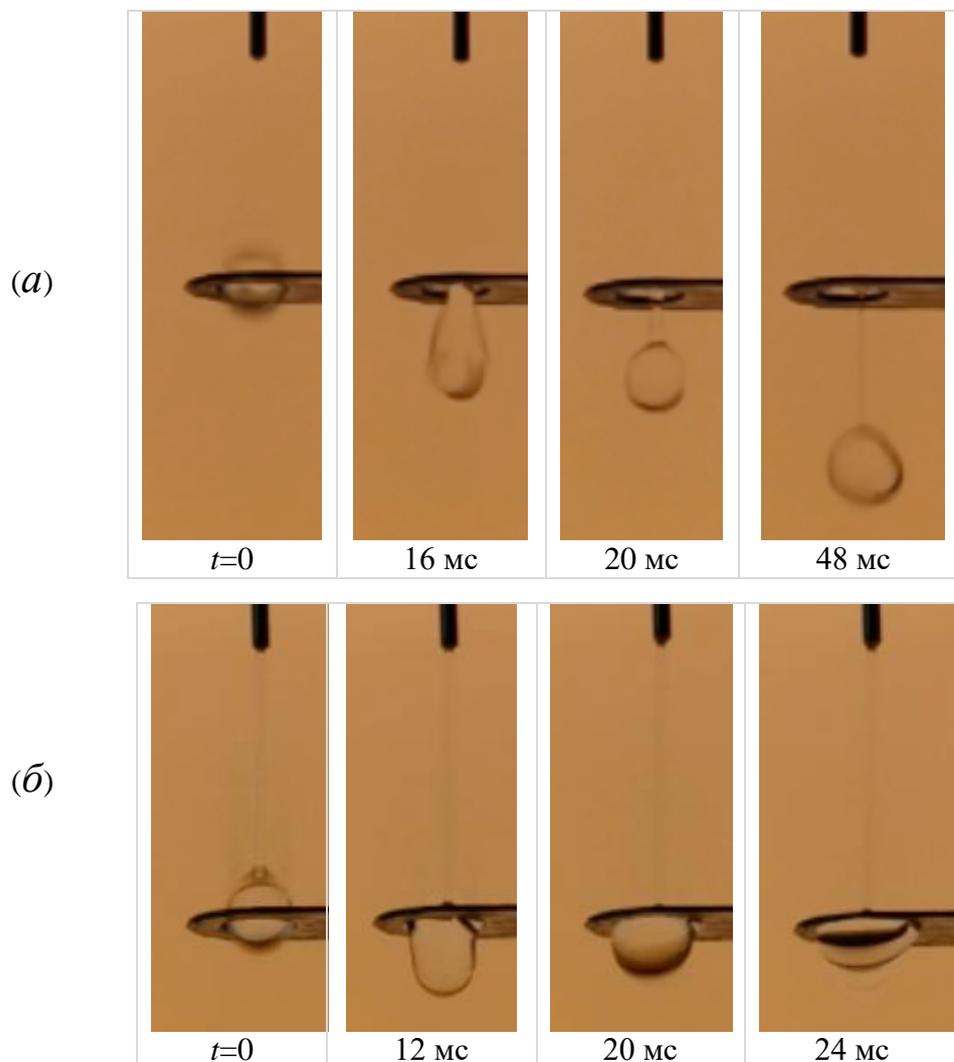


Рис. 2. Видеозаписи движения капле $\phi 3.0$ мм ПАА-100 и ПАА-1к (а и б) через отверстие $\phi 3.0$ мм при падении с высоты $h_0=10$ мм. Время растёт слева направо

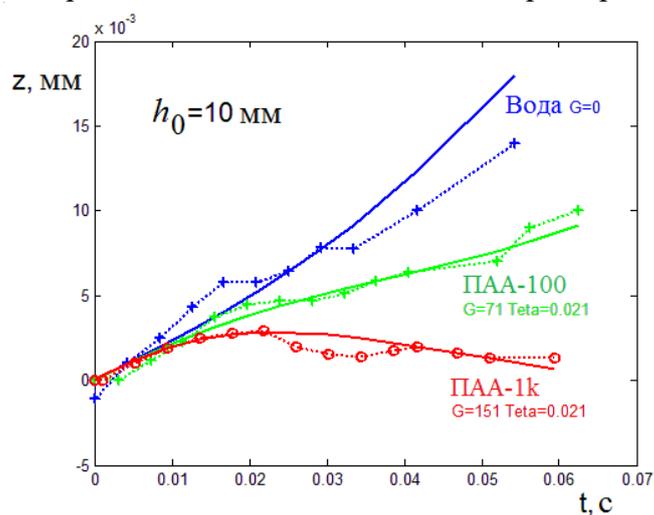


Рис. 3. Траектории движения капле. Эксперимент и численное моделирование

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №23-19-00451.

1. Рожков А.Н. // Российский журнал биомеханики. 2021. Т. 25. № 4. С. 393–405.
2. Руденко А.О., Рожков А.Н. // ВМС, серия А. 2024. (в печати).

ВЫЯВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ ФОРМИРОВАНИЯ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Скворцов И.Ю.

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

iskvortsov@ips.ac.ru

Волокна из неплавких полимеров (полиакрилонитрил (ПАН), целлюлоза, полиарамида и др.), плавящихся при температурах выше начала деструкции, получают из растворов. Главной задачей является установление взаимосвязи между параметрами полимерного раствора и условиями его деформирования, что важно для создания волокон с высокой степенью ориентации макромолекул и удаления растворителя. Традиционные методы с использованием осадительных ванн имеют недостатки, такие как низкая производительность и большие объемы стоков.

Цель работы заключается в выявлении ключевых исходных и режимных параметров для получения волокон из различных полимеров новыми методами механотропного и модифицированными способами мокрого и сухо-мокрого формования. На первом этапе исследовали формирование волокна при растяжении капли раствора, определив критические условия волокнообразования. Установлено, что природа растворителя влияет на вязкоупругое поведение растворов и кинетику утонения струи. Для ПАН показано, что ассоциаты с растворителем через водородные связи определяют реологическое поведение.

Съемка процесса утонения струй ПАН в различных растворителях позволила выявить влияние природы растворителя на режим утонения струй при растяжении. Показано, что ключевыми режимными параметрами, определяющими стабильность процесса механотропного формования волокон, являются вязкоупругие свойства раствора и изменение термодинамического сродства поверхности струи вследствие поверхностной сорбции влаги воздуха. Эти аспекты определяют успешность реализации непрерывного формования.

Подобный подход был применен для исследования процессов мокрого формования.

Определены ключевые параметры, влияющие на процесс фазового разделения при взаимодействии раствора с осадителем. Сопоставлены результаты модельных экспериментов по осаждению с исследованиями морфологии и механических характеристик, полученных в идентичных условиях волокон, проведенные на основе полимеров различной природы. Обнаружено, что для получения монолитного волокна необходимо, чтобы растворитель находился вблизи фазовой границы растворимости с

полимером, а осадитель — вблизи фазовой границы со стороны нерастворимости полимера. При этом, введение осадителя в растворы ускоряет коагуляцию и снижает дефектность в каплях, что открывает новые возможности для получения бездефектных волокон с использованием однокомпонентных осадителей.

Различия в механизмах выделения растворителя при формировании волокна позволяет получать композиты с заданным характером распределения компонентов по сечению волокна. На примере растворов ПАН в диметилсульфоксиде с тетраэтоксисиланом впервые показана возможность получения композитных волокон с градиентным распределением частиц по сечению волокна (в центре или на периферии), предопределяемым методом формования и характером взаимодиффузии растворителя и осадителя.

Основным результатом работы является разработанное и развитое новое научное направление¹: физико-химические и реологические особенности формования волокон из полимерных растворов. Установлены механизмы перехода раствора к ориентированному волокну при высокоскоростной деформации или под действием коагулянтов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-03-00259, (2016-2018); 18-33-20247, (2018-2019); 18-29-17002, (2018-2022), а также грантами РФФИ: 17-79-30108 (2017-2020), 17-79-30108П (2021-2023), 14-23-00003 (2014-2016), 20-19-00194, 20-19-00194-П, 23-19-00222 и Госзадания ИИХС РАН

¹ Благодарности:

Сотрудникам лаборатории реологии ИИХС РАН, Кузину Михаилу, Варфоломеевой Лидии, Герасименко Павлу, Вашенко Андрею, Голубеву Ярославу, за всестороннюю помощь в экспериментальных исследованиях.

**МАКРОРЕОЛОГИЯ В ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРЕССОВАНИЯ
КОМПОЗИТНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Столин А.М.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка.

*[*amstolin@ism.ac.ru](mailto:amstolin@ism.ac.ru)*

Более полувека изделия из фторопласта (стержни, втулки, диски, пластины и другие изделия) изготавливают традиционными методами порошковой металлургии, которые требуют длительный нагрев спрессованной заготовки при температуре около 365 – 375°C. Такая термическая обработка спрессованных блоков не приводит к плавлению кристаллитов- вязкость материала остается очень высокой. Кристаллическое ядро частиц порошка не изменяется в течение всего технологического процесса (прессование, спекание, охлаждение). Общие закономерности процессов твердофазной технологии полимерных материалов мало изучены, хотя эта проблема весьма важна при разработке эффективных методов получения материалов и изделий. Изготовленные с использованием твердофазной технологии заготовки и изделия могут обладать значительно более высокими показателями механической прочности. Это достигается за счет развития пластической деформации и ориентации цепей макромолекул в заданном направлении в условиях высокого гидростатического давления. Данное преимущество, вместе с экологической чистотой производства и сниженным энергопотреблением, делает твердофазную технологию изготовления изделий из порошковых полимерных материалов перспективной. Целью настоящей работы является ответ на вопрос о возможности использования методов твердофазной технологии для получения заготовок и изделий композитных порошковых материалов на основе полимерных смесей политетрафторэтилена (ПТФЭ) с различными функциональными добавками. В качестве функциональных добавок использовали порошки диоксида кремния, диборида титана, карбида титана, каолинита, а также базальтовое волокно, углеродное волокно и углеродные нанотрубки.

В предлагаемой работе приведены основные экспериментальные и теоретические результаты по различным аспектам исследований твердофазных процессов, выполненных авторами в рамках гранта Российского научного фонда № 22-13-20056. Показаны различия в поведении деформационных кривых и в результирующей прочности на сжатие в зависимости от типа и морфологии упрочняющей фазы. Предложен реологический подход для исследования кинетики деформирования смесей фторопласта, различающихся дисперсностью и морфологией частиц порошковых материалов разных композитных смесей. На основе математического моделирования и

экспериментальных исследований проведен сопоставительный анализ разных режимов процесса одностороннего прессования (режимы заданной скорости перемещения или заданного усилия на поршне). Выявлены принципиально качественные различия кинетики уплотнения порошкового материала в зависимости от граничных условий на верхней границе перемещающегося поршня. В режиме заданного усилия согласно условиям равновесия сил осевое напряжение по высоте материала на стенке пресс-формы из-за пристенного трения резко падает. Как следствие, сопротивление деформированию сжимаемого материала увеличивается во времени, а скорость плунжера в зависимости от времени резко падает и имеет место «вредный эффект» - автозамедление кинетики уплотнения.

Прессование в режиме заданной скорости плунжера пресса позволяет получить компактные заготовки, а однородное распределение плотности осуществляется за меньшее время. В этом случае сопротивление деформированию происходит прогрессивное нарастание давления во времени, связанное с увеличением объемной вязкости порошкового материала в зависимости от плотности. В результате после некоторого периода индукции наступает автоускорение процесса уплотнения во времени. Описанная ситуация вполне аналогична большому числу критических явлений и эффектов, в которых проявляется механизм обратной связи. Полученные теоретические и экспериментальные результаты позволили обосновать возможность реализации рациональной твердофазной технологии прессования порошковых материалов на основе ПТФЭ для получения заготовок и изделий. Проведенный анализ позволил выбрать рациональные режимы одностороннего прессования, позволяющие получить однородное распределение плотности по объему материала, а также определить необходимое время эксперимента для получения компактной заготовки в отсутствие длительных и энергоемких стадий нагрева и охлаждения расплавленного материала. Данное преимущество, вместе с экологической чистотой производства и сниженным энергопотреблением, делает твердофазную технологию изготовления изделий из ПТФЭ перспективной. Полученные теоретические и экспериментальные результаты позволили обосновать возможность реализации рациональной твердофазной технологии прессования порошковых материалов на основе ПТФЭ для получения заготовок и изделий. Это обстоятельство позволяет внести в теорию процессов прессования порошковых материалов новые идеи.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20056,

<https://rscf.ru/project/22-13-2005>

РЕОЛОГИЯ РАСТЯНУТОЙ НИТИ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ

Субботин А.В.^{1,2}

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

subbotin@ips.ac.ru

Хорошо известно, что жидкие цилиндры проявляют варикозную неустойчивость и в итоге распадаются на капли. Однако такой распад становится невозможен в случае цилиндров, сформированных мягкими упругими телами. Данная работа посвящена изучению варикозной неустойчивости растянутой цилиндрической нити, образованной полимерным гелем, а также структурам типа бусины на струне. Рассмотрены две ситуации, соответствующие разным способам получения гелевой нити. Первый случай соответствует формированию нити из капли геля, расположенной между поверхностями после их разведения, как показано на рис. 1а. При этом нить может находиться либо в частичном (механическом), либо в полном (термодинамическом) равновесии с полукаплями на концах. Другой способ связан с синтезом нити, например, в цилиндрической поре, и ее последующем выделении, закреплении за концы и растяжении, рис. 1б.

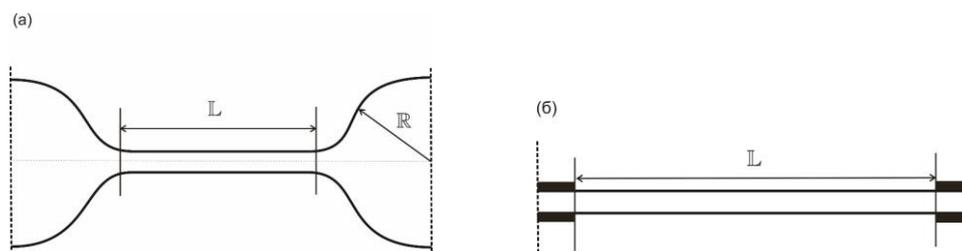


Рис. 1 Схематическое изображение цилиндрической гелевой нити (длиной L), (а) соединяющей две полукапли (радиусом R) и (б) предварительно натянутой и закрепленной на концах.

Устойчивость цилиндрической гелевой нити существенно зависит от двух безразмерных параметров: $\alpha = \frac{K_{II}}{G}$, где K_{II} — осмотический модуль, G — модуль упругости растянутой нити, и $\theta = \frac{\gamma}{aG}$, где a — радиус нити, а γ — поверхностное натяжение. Показано, что нить становится неустойчивой по отношению к небольшим возмущениям поверхности, если $\alpha < \alpha_c = \frac{\theta}{2-\theta}$ и $\theta < 2$, а также при $\theta > 2$.

Когда нить находится в контакте с полукаплями, рис. 1а, то вначале между нитью и полукаплями устанавливается механическое равновесие: при этом $\theta = \frac{1}{2}$. Варикозная неустойчивость такой нити возникает если $\alpha < \alpha_c = \frac{1}{3}$. Дальнейшие изменения структуры нити определяются процессами, приводящими систему к полному равновесию. На первом этапе нить сжимается в поперечном направлении, высвобождая

растворитель на поверхность. В результате достигается баланс между осмотическим давлением и капиллярными силами. Это приводит к образованию цилиндрического гелевого ядра и кольцевых капель вокруг него. На последнем этапе между нитью и концевыми полуполюклями устанавливается термодинамическое равновесие, приводящее к уплотнению ядра и исчезновению кольцевых капель.

Для случая растянутой нити с закрепленными концами изучены термодинамически устойчивые структуры типа бусины на струне для произвольных значений α и θ , и построена соответствующая диаграмма состояний. Идентифицировано три области: область, где цилиндрическая нить устойчива; область (I), где формируется структура типа ожерелья (бусины на струне) и в которой концентрация геля в мостиках, соединяющих бусины и в самих бусинах сопоставимы; и область (II), где средняя концентрация полимера в бусинах значительно ниже, чем в мостиках. Заметим, что если в области (I) гель равномерно заполняет бусины, то в области (II) растворитель в бусинах частично отделяется от геля и образует области из чистого растворителя.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 20-19-00194.

АНАЛИЗ СВОЙСТВ НЕЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ СДВИГОВОГО ТЕЧЕНИЯ ТИКСОТРОПНЫХ ВЯЗКОУПРУГОПЛАСТИЧНЫХ СРЕД, УЧИТЫВАЮЩЕЙ ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ

Хохлов А.В.^{1,2*}, Гулин В.В.^{1,2}

¹ *НИИ механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

² *Институт естественных наук СВФУ имени М.К. Аммосова, Якутск*

[*andrey-khokhlov@ya.ru](mailto:andrey-khokhlov@ya.ru)

Адекватное описание нелинейных реологических эффектов, в частности тиксотропии, изучение механизмов, их порождающих, и построение определяющих соотношений (ОС) течения неньютоновских вязких жидкостей и деформирования вязкоупругопластичных сред (например, суспензий, эмульсий, гелей, паст, полимеров, их расплавов и растворов, битумов и их модификаций минеральными и эластомерными наполнителями, металлов и сплавов в сверхпластичном состоянии и т.п.) с учетом происходящих в них структурных изменений важны для понимания закономерностей и моделирования огромного количества природных и технологических процессов: движения магмы, поведения грунтов, схода селей и лавин, разнообразных технологий переработки полимеров и других материалов (экструзии волокон, прессования, штамповки, 3D-печати заготовок полимерами, металлами, C-SiC пастами и т.п.), нефтедобычи и перекачки нефти (водо-нефтяных эмульсий), дорожного строительства, производства лаков, красок, масел, пищевых продуктов, гемодинамики и медицинской микрофлюидики, течения и перестроек жидких кристаллов и полиэлектролитов.

Доклад посвящен обзору результатов анализа [1-7] предложенного в [1] нелинейного структурно-реологического определяющего соотношения (ОС) типа Максвелла для описания сдвигового деформирования вязкоупругопластических тиксотропных жидкостей (суспензий, эмульсий, гелей, полимеров в виде расплавов и растворов, нанокомозитов и т.п.), учитывающее влияние кинетики образования и разрушения межмолекулярных связей и ассоциатов макромолекул на вязкость и модуль сдвига и влияние процесса деформирования на эту кинетику. Изменение структурированности происходит в результате конкуренции процессов образования новых сшивок (структурных связей) и разрушения имеющихся, в кинетическое уравнение заложено, что рост напряжения сдвига ускоряет разрушение структуры, т.е. убывание структурированности (и вязкости и модуля сдвига вместе с ней). В одноосном случае ОС управляется шестью материальными параметрами и одной материальной функцией. Она сведена к системе двух нелинейных автономных дифференциальных уравнений для напряжения и степени структурированности, доказана единственность положения равновесия этой системы, в общем виде

исследованы зависимости его координат от всех шести материальных параметров и от скорости сдвига при произвольной материальной функции, доказано, что все зависимости монотонны. На данном этапе текущая структура материала характеризуется только одним параметром $w(t)$ (не различая механизмы влияния разных элементов надмолекулярной структуры на вязкость или пренебрегая ими); важно лишь то, что материал имеет структуру, которая разрушается под действием напряжений сдвига и может восстанавливаться. Доказано, что даже такой простой подход позволяет описать большое количество наблюдаемых эффектов.

Анализ, проведенный в работах [1-7] доказал способности ОС адекватно описывать поведение не только жидкообразных неньютоновских сред (возрастание кривой течения и зависимость вязкости среды от скорости сдвига, существование конечного предела вязкости при стремлении скорости к нулю или к бесконечности, тиксотропию), но и твердообразных (густеющих, твердеющих, затвердевших) тиксотропных сред, описывать эффекты, свойственные твердым вязкоупругопластичным материалам: релаксацию, ползучесть и восстановление, типичное поведение диаграмм деформирования, скоростное и деформационное упрочнение, течение при постоянном напряжении, высокую скоростную чувствительность и др [3-7].

При произвольных шести материальных параметрах и материальной функции, управляющих моделью, аналитически изучен фазовый портрет модели в окрестности ее положения равновесия. Доказано, что положение равновесия всегда устойчиво и возможны только три случая: положение равновесия – устойчивый узел или вырожденный узел, или устойчивый фокус. Найдены критерии реализации каждого из случаев в виде явных ограничений на материальную функцию, параметры модели и скорость сдвига. Выведены уравнения кривой течения и семейства диаграмм деформирования с постоянной скоростью, доказано, что модель приводит к возрастающей зависимости равновесного напряжения от скорости сдвига и к убывающей кривой вязкости, отражающим типичные свойства кривых течения псевдопластических сред. Исследованы характер зависимости диаграмм деформирования от деформации сдвига, скорости сдвига, начальной структурированности и от материальных параметров и функции модели, показано, что интегральные кривые и диаграмм деформирования могут осциллировать вблизи равновесного значения (асимптоты). В работах [4-7] детально исследованы общие свойства кривых релаксации, ползучести и восстановления и циклического нагружения, порождаемых предложенной моделью, и особенности эволюции

структуры при этих видах нагружения в зависимости от материальных параметров ОС и параметров программ нагружения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках программы Московского центра фундаментальной и прикладной математики по соглашению № 075-15-2022-284 и программы № FSRG-2024-0004

1. Столин А.М., Хохлов А.В. Нелинейная модель сдвигового течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающая эволюцию структуры, и ее анализ // Вестник Моск. ун-та. Сер. 1: Математика. Механика. 2022, № 5. С. 31-39.
2. Хохлов А.В. Точка равновесия и фазовый портрет модели течения тиксотропных сред, учитывающей эволюцию структуры // Вестник Моск. ун-та. Сер. 1: Математика. Механика. 2023, №4. С.30-39. DOI: 10.55959/MSU0579-9368-1-64-4-5.
3. Хохлов А.В., Гулин В.В. Анализ свойств нелинейной модели сдвигового течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающей взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования // Физическая мезомеханика. 2023. Т. 26, № 4. С. 41–63 DOI: [10.55652/1683-805X_2023_26_4_41](https://doi.org/10.55652/1683-805X_2023_26_4_41)
4. Хохлов А.В., Гулин В.В. Кривые течения и деформирования нелинейной модели сдвигового течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающей эволюцию структуры // Вестник ПНИПУ. Механика. 2024, №1. С. 112-143. DOI: 10.15593/perm.mech/2024.1.10
5. Khokhlov A.V., Gulin V.V. Families of stress-strain, relaxation, and creep curves generated by a nonlinear model for thixotropic viscoelastic-plastic media accounting for structure evolution. Part 2. Relaxation and stress-strain curves // Mech. Compos. Mater. 2024, Vol. 60, no 2. Pp.259-278. DOI: 10.1007/s11029-024-10197-z
6. Хохлов А.В., Гулин В.В. Влияние эволюции структуры и уровня нагрузки на свойства кривых ползучести и восстановления, порождаемых нелинейной моделью деформирования тиксотропных вязкоупругопластичных сред // Физическая мезомеханика. 2024, Т.27, №5
7. Хохлов А.В. Особенности поведения вязкоупругопластических материалов, модели и система программ квазистатических испытаний полимеров и композитов для комплексного изучения их свойств и выбора и идентификации определяющих соотношений // Высокомолекулярные соединения. Сер. А 2024. Т.66, №3.

ОПЕРАТИВНАЯ ОЦЕНКА РЕОДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ДЕЗИНТЕГРАЦИИ ЗЕРНА ПШЕНИЦЫ

Черных В.Я.

ФГАНУ НИИХП, Москва

polybiotest@rambler.ru

Технологические свойства зерна пшеницы – макаронные и хлебопекарные обусловлены микрогетерогенными свойствами, содержанием белка, цветом и морфологическими показателями. Интегральным показателем технологических свойств зерна пшеницы является твердозерность, которая предопределяется принадлежностью сорта пшеницы к тому или иному ботаническому виду – в основном к *Triticum durum*, *Triticum turgidum* и *Triticum aestivum*.

В мировой практике оценки твердозерности пшеницы применяют: прибор «Farinograph» (фирма «Brabender» - ФРГ) при использовании в его составе измельчителя и прибор SKCS 4100 (Фирма «Perten Instruments» - Швеция). Немецкой фирмой реализована методика мониторинга динамики крутящего момента на приводе вальцов измельчителя при помоле определенной массы зерна (80 г), а шведская фирма – методику определения предельного усилия нагружения при сжатии отдельных зерновок в количестве 300 штук с параллельной статистической обработкой формируемого массива данных [1,2].

Таким образом, определяемые показатели твердозерности пшеницы – это прочность при измельчении и прочность при сжатии являются оперативными интегральными реологическими показателями, отражающие сортовые особенности основной зерновой культуры РФ.

В связи с санкционной политикой европейских стран по поставкам приборов в Российскую Федерацию, а также с политикой экономической независимости нашей зернопроизводящей державы от зарубежных фирм необходимо создавать собственную приборную базу, позволяющую оперативно оценивать технологические свойства основной злаковой культуры – пшеницы.

Целью настоящей работы является создание прибора «Полиреотест - ПРТ-2», являющегося аналогом прибора «Farinograph» и позволяющим при использовании измельчителя оперативно оценивать технологические свойства сортовой пшеницы на основе анализа реодинамики процесса дезинтеграции зерна.

На основании конструкторско-технологических изысканий разработан прибор «Полиреотест ПРТ-2» и к нему измельчитель зерна лабораторный «ЛИЗ-1» (рис.1) и создана на их основе информационно-измерительная система (ИИС), позволяющая оперативно оценивать технологические свойства пшеницы по показателю

твердозерности, устанавливаемого на основании анализа реодинамики процесса измельчения зерна. Данная ИИС позволяет также проводить анализ реодинамики замеса теста (при использовании в составе прибора месильной емкости S300) из пшеничной муки 70 % помола, получаемой из цельно смолотого зерна после определения твердозерности.



Рис. 1. Информационно-измерительная система для определения твердозерности пшеницы, включающая прибор «Полиреотест- ПРТ-2» и лабораторный измельчитель зерна «ЛИЗ-1».

Принципиальным отличием ЛИЗ-1 от измельчителя фирмы «Brabender» является наличие цифрового индикатора, позволяющего устанавливать зазор между вальцами с точностью до 5 мкм и наличие двух ограничителей, фиксирующих нулевое положение подвижного вальца, что исключает его поломку, а также фиксирует его положение после установки необходимого зазора между вальцами в процессе помола зерна.

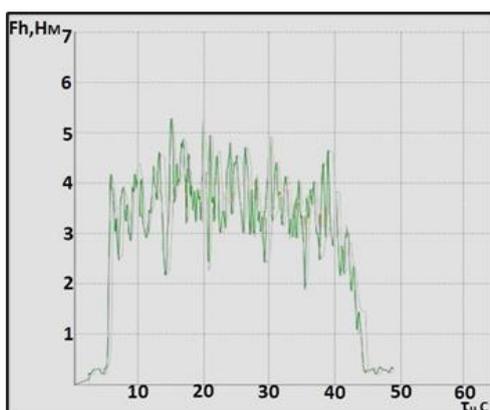


Рис. 2. Характерная кривая изменения величины крутящего момента на приводе измельчителя при дезинтеграции пробы пшеничной муки массой 100 г.

Математическая обработка кривых измельчения сводилась к установлению максимального крутящего момента ($M_{кр}^{max}$, Н·м), количества удельной механической энергии, затрачиваемой на измельчение зерна ($A_{изм}^{уд}$, Дж/г), продолжительности измельчения зерна ($\tau_{изм}$, с) и установлению показателя индекса твердости I_h , который рассчитывается как частное от деления $M_{кр}^{max}$ на содержание сухих веществ ($100 - W_з$), где $W_з$ – влажность зерна.

Таким образом, с использованием разработанного прибора «Полиреотест ПРТ-2» можно классифицировать сорта пшеницы по индексу прочности и оценивать их макаронные и хлебопекарные свойства, а также оптимизировать реологические свойства пшеничного теста при проведении пробной лабораторной выпечки пшеничного хлеба.

1. Л. А. Глебов Процесс размола зерна // Теоретические основы пищевых технологий: В 2-х книгах / под ред. В. А. Панфилов — М.: КолосС, 2009. — с. 395-399.
2. Черных В.Я Информационно-измерительная система на базе прибора «Полиреотест ПРТ-1» для контроля твердозерности пшеницы /Черных В.Я., Карпушина Е.В., Быкова Н.Ю., Максимов А.С. / Хлебопродукты. – 2020. №8 С. 57.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ФИБРИЛЛ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

Акентьев А.В.*, Носков Б.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

*a.akentiev@spbu.ru

Многие белки и их агрегаты обладают высокой поверхностной активностью и могут быть использованы для стабилизации водных дисперсий в фармацевтической и пищевой промышленности, где применение неорганических стабилизаторов ограничено. Для этих целей часто требуются относительно высокие концентрации нативного белка. В то же время, применение фибрилл позволяет снизить общую концентрацию белка и, тем самым, уменьшает стоимость произведенных продуктов. Бычий сывороточный альбумин (БСА) – представитель глобулярных белков, способных образовывать фибриллы *in vivo* и *in vitro*. Хотя в последнее время появилось много публикаций, посвященных объемным свойствам дисперсий фибрилл БСА, насколько нам известно, информация о поверхностных свойствах этих систем отсутствует.

В данной работе методы поверхностной реологии применены к адсорбционным и нанесенным слоям червеобразных фибрилл бычьего сывороточного альбумина на поверхности воды с целью определения механизма их образования и структуры. Морфология слоев фибрилл определена с помощью атомно-силовой микроскопии и микроскопии под углом Брюстера. Поверхностные свойства водных дисперсий фибрилл БСА отличаются от свойств адсорбционных слоев нативного белка. Дисперсии фибрилл характеризуются длительным индукционным периодом на кинетических зависимостях поверхностного натяжения и динамической поверхностной упругости, после которого поверхностные свойства увеличиваются медленнее, чем в случае нативного белка. При этом поверхностные свойства принимают более низкие значения вблизи равновесия по сравнению со свойствами растворов нативного белка. Адсорбционный слой фибрилл БСА становится более жестким при сильном сжатии поверхности. Увеличение ионной силы дисперсии значительно ускоряет изменение поверхностных свойств, что указывает на сильное влияние электростатических взаимодействий. Свойства нанесенных слоев фибрилл БСА отличаются от свойств адсорбционных слоев. Это различие может быть вызвано медленным распространением фибрилл вдоль межфазной границы после нанесения на поверхность жидкости и/или более низкой концентрацией поверхностно-активных примесей в первом случае [1].

Работы выполнены при поддержке гранта РНФ № 24-13-00261.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ В ПРОЦЕССАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Алентьев А.Ю.*, Сырцова Д.А., Пономарев И.И.

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

*alentiev@ips.ac.ru

Одним из новых направлений мембранного газоразделения является применение полимерных мембран в высокотемпературных процессах выделения водорода из промышленных газовых потоков. Так, например, наиболее распространенными промышленными методами получения водорода – это паровая конверсия метана или газификация угля с последующей реакцией водяного газа при 200 – 350°C. Получаемая высокотемпературная газовая смесь помимо водорода содержит около 20% CO₂, метан, пары воды и некоторое количество CO, а в случае газификации угля, сероводород. Очевидно, что энергетически выгодно выделять водород из этой смеси при ее рабочей температуре. Применение существующих на сегодняшний день коммерческих полимерных мембран лимитируется их недостаточной термостойкостью, химической и гидролитической стабильностью. Поэтому особый интерес представляют разработки новых газоразделительных полимерных мембран на основе термостойких, химически и гидролитически стабильных полимеров. В зарубежной литературе в качестве таких высокотермостойких мембранных материалов рассматривались только полибензимидазолы (ПБИ). Однако, в настоящее время в России активно ведутся разработки и другого класса полимеров – частично-лестничных полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ, рис.1), ранее в качестве мембранных материалов не рассматриваемых, при этом, известных как пленко- и волокнообразующие материалы с предельно высокими значениями термостойкости, огнестойкости, с высокой химической, гидролитической и радиационной стабильностью, а также механической прочностью.

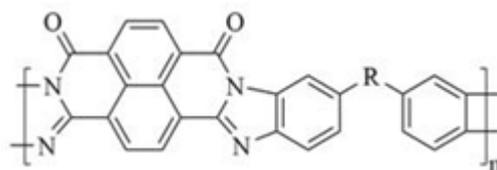


Рис.1. Структура ПНБИ (R= – (σ-связь), –O–, –CH₂–, –CO–, –SO₂–, –C(CF₃)₂–)

Нами было показано [1, 2], что в отличие от, как правило, барьерных ПБИ, полностью циклизованные ПНБИ уже при температуре 35°C обладают перспективным сочетанием проницаемость / селективность для различных пар газов. На разработанном новом лабораторном стенде для экспериментального определения коэффициентов проницаемости и коэффициентов диффузии газов дифференциальным методом для

гомогенных пленок трех ПНБИ впервые проведены исследования транспортных параметров для H_2 , He , O_2 , N_2 , CO_2 и CH_4 в интервале температур от 50 до 250°C, получены энергии активации проницаемости для всех газов, проведены исследования проницаемости компонентов для смесей газов. Показано, что для всех ПНБИ величины энергий активации проницаемости имеют крайне низкие значения, сравнимые с микропористыми высокопроницаемыми полимерами. Методом сорбции CO_2 при 0°C подтверждена микропористость образцов пленок. Для двух полимеров ПНБИ-О ($R = -O-$), и ПНБИ-6F ($R = -C(CF_3)_2-$) при температурах около 150°C для ряда газов наблюдаются перегибы на зависимостях коэффициентов проницаемости от температуры, свидетельствующий о переходе в состояние с иной структурой упаковки цепей. Ранее для ряда жесткоцепных полигетероариленов было показано, что в этой области температур начинается перестройка структуры полимеров, интерпретируемая как кооперативный β' -переход [3] с максимумом при 250 – 300°C. Для ПНБИ- σ ($R = -$) перегибов на зависимостях коэффициентов проницаемости от температуры не наблюдаются [4]. При этом для ПНБИ- σ характерен не только существенный рост проницаемости водорода и селективности целевой пары газов H_2/CO_2 с температурой, но и увеличение селективности для пар газов, содержащих метан. Фактор разделения смесей газов H_2/CO_2 и H_2/CH_4 зависит от состава смесей и значительно превышает идеальную селективность (см. рис. 2), что также может быть связано с микропористостью исследованных пленок [4]. Особенности транспорта газов при высоких температурах в ПНБИ свидетельствуют о перспективах применения ПНБИ для процессов высокотемпературного мембранного газоразделения.

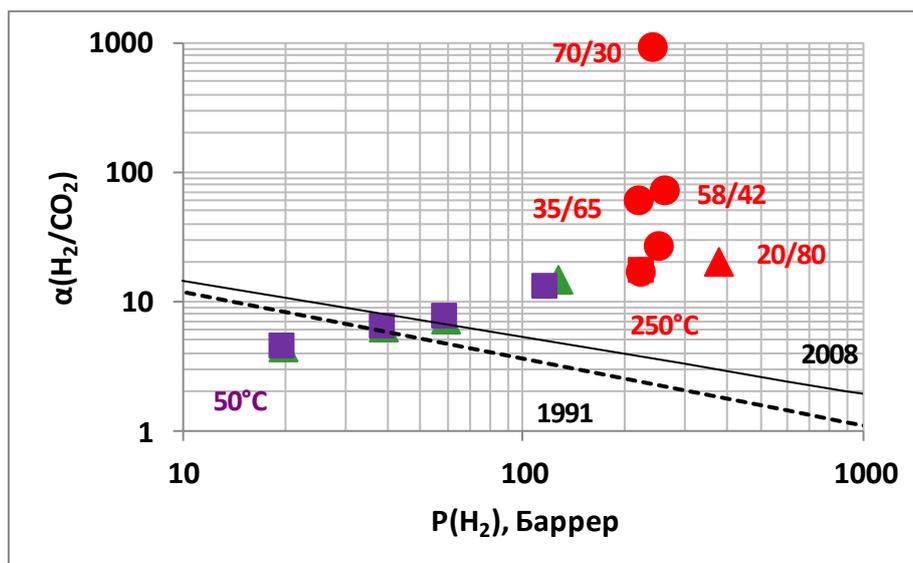


Рис. 2. Диаграмма проницаемость – селективность H_2/CO_2 для ПНБИ- σ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-19-00222.

1. Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y., Skupov K.M., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Alentiev A.Yu. Polynaphthoylenebenzimidazoles for gas separation – unexpected PIM relatives // *Polymer* 2022. V. 238. 124396.
2. Alentiev A.Yu., Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Nikiforov R.Yu., Syrtsova D.A., Belov N.A. Synthesis and Gas Transport Properties of Polynaphthoylenebenzimidazoles with Keto- and Sulfonic Bridging Groups // *Membranes and Membrane Technologies* 2024. V. 6. №. 1. P. 27–36.
3. Nikol'skii O.G., Ponomarev I.I., Perov N.R., Martirosov V.A. Acoustic, dielectric, and mechanical properties of a new rigid-rod poly(heteroarylene) // *Acoustical Physics* 2003. V. 49. №. 6. P. 704–710.
4. Alentiev A.Yu., Syrtsova D.A., Nikiforov R.Yu., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Skupov K.M., Volkova Yu.A., Ponomarev I.I. Polynaphthoylenebenzimidazoles as polymer materials for high-temperature membrane gas separation // *Polymer* 2024. V. 308. 127394.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УПЛОТНЯЕМОСТИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti-AL-Nb-MO-B И Ti-B ПРИ ХОЛОДНОМ ОДНООСНОМ ПРЕССОВАНИИ

Антипов М.С.*, Иванов А.С., Бажин П.М., Столин А.М.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения

им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка

*m_antipov@ism.ac.ru

Методы порошковой металлургии являются основными технологиями для производства композиционных материалов, где в качестве прекурсора используются спрессованные порошковые заготовки. Качество заготовки (равномерность плотности по высоте и радиусу, значения относительной плотности заготовок во всей партии, технологическая прочность) существенным образом влияет на физико-механические и эксплуатационные свойства получаемых изделий. В большинстве случаев, для получения порошковых заготовок используют метод холодного одноосного прессования.

Важнейшим вопросом в теории и практике холодного одноосного прессования порошков является установление экспериментальных зависимостей между приложенным давлением и плотностью получаемых порошковых заготовок. Для нахождения оптимальных условий прессования порошковых материалов нами впервые был предложен реологический подход [1]. В рамках этого подхода уплотнение порошковых материалов рассматривается как нестационарные процессы деформирования, которые зависят от реологических факторов. Подход позволяет установить механизмы деформирования порошковых материалов, определить их реологические свойства и т.д.

Целью настоящей работы являлось применение разработанного реологического подхода для изучения особенностей уплотняемости в условиях холодного одноосного прессования порошковых материалов, состоящих из двух слоев в зависимости от высоты и количества слоев: Ti-B (Ti-B - (20, 30, 40 wt %) Ti) и Ti-Al-Nb-Mo-B (ат. %: 51.85 Ti - 43 Al - 4 Nb - 1 Mo - 0.15 B).

На основе полученных реологических закономерностей и рассчитанных реологических характеристиках, сделаны выводы, что с уменьшением содержания Ti-Nb в составе порошковой заготовки уплотняемость порошковых материалов при заданных технологических параметрах одноосного прессования улучшается [2]. Установлено, что увеличение содержания бора и снижение содержания титана в составе порошкового слоя Ti-B приводит к улучшению уплотняемости порошковых материалов. Это происходит за счет наилучшего заполнения порового пространства в

порошковой заготовке мелкодисперсным порошком бора по сравнению с другими компонентами. На основе полученных экспериментальных зависимостей уплотняемости порошковых материалов установлена взаимосвязь давления прессования и относительной плотности, которая связана со временем прессования.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00040,
<https://rscf.ru/project/22-19-00040>.*

1. Stolin A.M., Bazhin P.M., Pugachev D.V. // Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth. 2008. V. 17. P. 154-155.
2. Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P., Antipov M.S., Stolin P.A., Avdeeva V.V, Antonenkova A.Yu. // Met. 2023. V. 13. P. 1827.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕСИ ПОЛИАМИД-6 / ПОЛИПРОПИЛЕН И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ С МОРФОЛОГИЕЙ И УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ашуров Н.Р.* , Атаханов А.А., Бердиназаров К.Н.

Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан

*[*nigmat.ashurov@gmail.com](mailto:nigmat.ashurov@gmail.com)*

Хорошо известно, что формирование наноструктур в полимерных композитах, (наполненные полимеры и полимерные смеси) содействует созданию конструкционных материалов с оптимальным сочетанием высоких упруго-прочностных, деформационных и ряда специфических характеристик. Так, например, выбор необходимых условий для интеркаляции макромолекул в межслоевое пространство слоистых силикатов и их последующая эксфолиация в наполненных полимерных системах лежит в основе рекордного усиления модуля упругости, деформационной теплостойкости, термостабильности и огнестойкости. Реализация концепции компатибилизации в полимерных смесях, связанных со стабилизацией наноразмерных частиц дисперсной фазы и оптимизации межфазной адгезии, содействует формированию систем с высокими ударопрочными характеристиками.

В ряде опубликованных работ [1-3] рассмотрены варианты сочетания двух рассмотренных подходов для одной системы. Обнаружено проявление синергизма действия наноструктур в усилении ряда эксплуатационных характеристик.

В данной работе нами также предприняты попытки совмещения двух подходов при создании полимерных смесей на основе кристаллизующихся полимеров полиамида-6 (РА6) и изотактического полипропилена (РР), в которых поочередно компоненты заменялись на их нанокомпозиты с модифицированным монтмориллонитом (ММТ) в присутствии и в отсутствии компатибилизатора в виде малеинизированного РР (РР-g-МА). Проведенные исследования реологического поведения композитов в широком интервале градиентов скоростей сдвига позволили оценить соотношение вязкостей смешиваемых компонентов и их влияние на морфологию и упруго-прочностные свойства нанокомпозитов.

Развитие морфологии в полимерных смесях зависят от таких факторов, как межфазное натяжение, соотношения вязкостей дисперсной фазы и матрицы и величины скорости сдвига в процессе смешения. Выявлено, что только при равенстве вязкостей дисперсной и матричной фазы измельчение частиц дисперсной фазы является наиболее эффективной. Данному процессу значительно содействует и снижение межфазной адгезии. Замедление коалесценции частиц и стабилизация желаемой морфологии достигается посредством введения компатибилизатора.

Из частотных зависимостей комплексной вязкости оценены соотношения вязкостей при градиенте скорости 10 рад/с (соответствующей условиям формирования полимерной смеси). Данный параметр, в зависимости от состава смеси РА6 и РР (для составов 80/20 и наоборот) варьируется в пределах 0.32–1.5 и соответствующие размеры частиц дисперсной фазы в пределах 0.4 – 17мкм.

Интеркалированный наноккомпозит РР оказался превосходным компатибилизатором по сравнению с традиционным РР-g-МА. Соотношение вязкостей для данной смеси составляет 1.04, а размеры частиц дисперсной фазы в интервале 500-800 нм. Замена фазы РА6 на эксфолиированный наноккомпозит РА6 также дает незначительный эффект. Дисперсная фаза в виде РР демонстрирует широкое распределение размеров частиц в диапазоне от 1 до 8 мкм, в отличие от обычной смеси, где эти размеры варьируются от 3 до 14 мкм. Аналогичные данные получены и для обратных составов, в которых дисперсной фазой выступает РА6.

Морфологические особенности полученных смесей коррелируют с механическими свойствами (модуль упругости и предел текучести), для наноструктурных смесей эти значения располагаются выше аддитивной кривой.

Исследование финансировалось в рамках проекта «Наноккомпозитные полимер-полимерные смесевые материалы на основе полиолефинов, производимых в Узбекистане».

1. Khakberdiev EO, Maou S, Ibragimov J, Berdinazarov Q, Ashurov N. Unveiling the morphological features of PVC/PE polymer blends: insights into improved performance. Egyptian Journal of Chemistry. October 2023. doi:10.21608/ejchem.2023.225230.8311
2. Khakberdiev EO, Berdinazarov QN, Toshmamatov DA, Ashurov NR. Mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride) and linear low-density polyethylene polymer blends. Journal of Vinyl & Additive Technology. 2022;28(3):659. doi:10.1002/vnl.21920
3. Berdinazarov QN, Khakberdiev EO, Normurodov NF, Ashurov NR. Mechanical and Thermal Degradation Properties of Isotactic Polypropylene Composites with Cloisite15A and Cloisite20A. Қарағанды университетінің хабаршысы Химия сериясы. 2022;107(3):283-292. doi:10.31489/2022ch3/3-22-23

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА И СТИРОЛА НА ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Базарова В.Е.^{1*}, Емельянов С.В.¹, Волков В.В.², Хрусталеv А.Н.¹, Беляев С.М.¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

*BazarovaVE@yandex.ru

Реологические свойства стирольных термоэластопластов зависят и от состава, и от формирующихся в них микроструктуры [1]. Для блоксополимеров бутадиена и стирола характерно фазовое разделение между несовместимыми блоками, за счет которого молекулы полимера организуют упорядоченные структуры в расплаве [1-2]. При этом сложная микрофазовая структура блоксополимеров затрудняет интерпритацию результатов реологических исследований. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) с помощью дифрактометра «АМУР-К» (CuK α линия острофокусной трубки с медным анодом, монохроматор из пиролитического графита) установлено, что размеры повторяющихся доменов стирола у радиального блоксополимера (ДСТ-Р 30-00, «СИБУР») в 2 раза меньше, чем в случае линейного (ДСТ-Л 30-01, «СИБУР»). Причем радиальное строение полимера мешает образованию более крупных доменов, которые присутствуют у ДСТ-Л. Гидрирование эластичного блока термоэластопласта, в случае блоксополимера стирола и этилен/бутилена (СЭБС G1650E, Kraton), уменьшает размеры доменов стирола.

Микроструктура термоэластопластов влияет на их реологические характеристики. Вязкость полимеров определяли на реометре «D-RPA 3000» (MonTech, Германия) с геометрией узла конус-конус при частотах от 0,5 до 25,64 Гц и амплитуде деформации 0,5°. На логарифмических зависимостях вязкости от температуры для блоксополимеров бутадиена и стирола радиального и линейного строения наблюдается эффект экстремального снижения вязкости в интервале от 155°С до 170°С. Такое поведение может быть связано с изменением физического состояния полистирольной фазы и, возможного частичного взаиморастворения стирольных и бутадиеновых фрагментов (рисунок 1а).

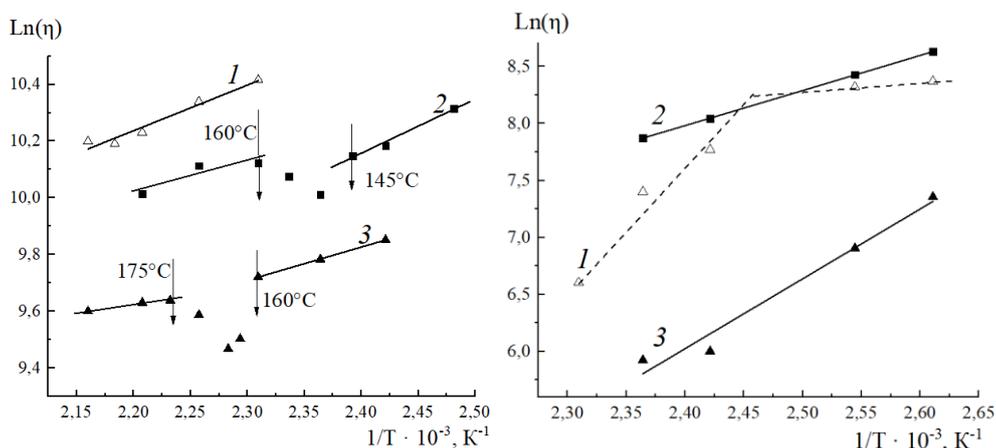


Рис. 1. Логарифмическая зависимость вязкости от обратной температуры исходных (а) и маслонаполненных (б) СЭБС (1), ДСТ-Р (2), ДСТ-Л (3)

Аналогичное изменение вязкости термоэластопластов на основе бутадиена и стирола отмечено в работах [3-4]. Переход к насыщенному эластичному блоку, в случае термоэластопласта на основе этилена/бутилена и стирола, смещает экстремум в область высоких температур, что следует связать со снижением гибкости макромолекулы СЭБС и более высокой температурой, при которой проявляется взаимная растворимость сополимера этилена и бутилена с полистиролом.

Введение 50 масс.ч индустриального масла (И-12А, ГОСТ 20799-88) смещает температурный интервал экстремального снижения вязкости полимеров в сторону низких температур, поэтому на температурной зависимости вязкости для маслонаполненного СЭБС наблюдается излом (рисунок 1б). Методом МУРР установлено, что с введением масла у блоксополимеров линейного строения размер упорядоченных образований уменьшается с увеличением их содержания, в отличие от ДСТ-Р. Такое изменение подтверждает мнение о том, что именно величина полистирольных доменов и характер их распределения ответственны за способность к переработке термоэластопластов на основе бутадиена и стирола.

1. Аскадский, А.А., Андрющенко, Т.А., Зубов, П.И. Структура и свойства блоксополимеров полистирола с полибутадиеном. - М.: Успехи химии, 1984. С. 1380-1402
2. Holden, G. Understanding thermoplastic elastomers. - Munich: Hanser, 2000. P. 15–35
3. Canevarolo, S. V., Birley, A. W., & Hemsley, D. A. Molten State Transition in Thermoplastic Rubber. British Polymer Journal, Vol. 18, 1986. P. 191–195.
4. Canevarolo, S. V., Mattoso, L. H. Preferential plasticization of SBS triblock copolymer. British Polymer Journal, Vol. 22, 1990. P. 137–141.

СТРУКТУРА И КОМПОНОВКА КАМЕРТОННЫХ ДАТЧИКОВ ВЯЗКОСТИ

Богословский А.В.* , Кожевников И.С.

Институт химии нефти СО РАН, Томск

[*bav@ipc.tsc.ru](mailto:bav@ipc.tsc.ru)

Для контроля вязкости закачиваемых в пласт нефтевытесняющих жидкостей и гелеобразующих составов (ГОС) могут быть использованы вибрационные датчики. В процессе измерения в контролируемую среду погружают колеблющееся пробное тело и определяют изменение связанных с вязкостью параметров его движения.

Пробное тело – зонд современного лабораторного вибровискозиметра как правило, присоединено к электрически управляемому вибратору, добротность которого определяет потенциальную чувствительность эксперимента. Перспективными представляются устройства на основе камертона, которые обеспечивают непрерывность измерения, имеют достаточно высокое быстродействие и позволяют использовать пробы малого объема.

U-образная геометрическая форма камертона создает возможность реализовывать различные способы построения измерительного узла. Стилизованные схемы базовых вариантов изображены на рисунке. Используются обозначения:

1 – скоба, 2 – электромеханический преобразователь, 3 – пробное тело, 4 – противовес, 5 – утолщенная ось, 6 – планка, 7 – масса, 8 – мембрана, 9 – жидкость, 10 – сочленение зонда.

Во всех рассматриваемых устройствах не прорисована, но подразумевается главная оси симметрии камертона (ГО), по разные стороны которой расположены две его ветви. Узел рассматриваемой колебательной системы с распределенными параметрами (область нулевой фазы) находится между ними. Для сравнения с вибратором Г, связанным с жидкостью через разделительную мембрану, на рисунке изображен обозначенный буквой З мембранный вибратор типа «веретено».

Рисунок демонстрируют горизонтальную (а,б) и вертикальную (в-е) ориентацию ГО относительно горизонта. При этом присутствует одно или пара (а-д,е) пробных тел, которые совершают крутильное (е5) и возвратно - поступательное (а-г,е) движение. Возможна разная степень симметрии измерительного узла, а пробное тело может находиться перпендикулярно (а,б), параллельно (в,г,е) и на продолжении главной оси (д), с совмещением или смещением (г,д,е) зоны крепления камертона относительно узловой точки. При этом области возбуждения и регистрации движения могут быть расположены на противоположных ветвях, по одну и по разные стороны относительно узловой точки, а противовесы смещены относительно главной оси таким образом, что

создают при возвратно-поступательном движении относительно ее крутящий момент (д). (ж) изображает струнный подвес для (д,е).

Горизонтальная ориентация главной оси камертона присутствует, например, в устройствах «Реокинетика» и «Виброскан». Вертикально расположен датчик вискозиметра Гернета и устройств серии SV компании A&D, вискозиметров Степичева и Кремлевского.

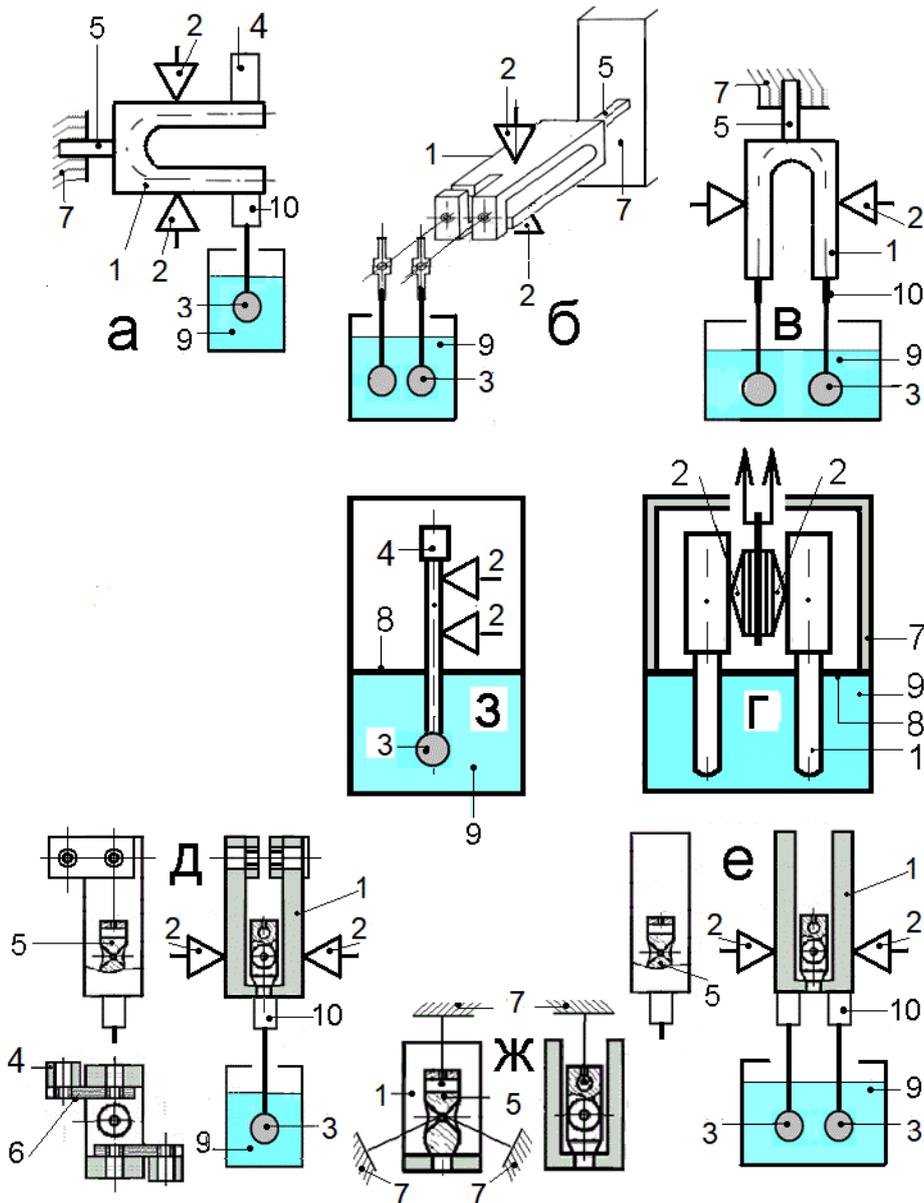


Рис. Структура и компоновка камертонного датчика.

Таким образом, рассмотрены базовые варианты построения измерительного узла, которые могут быть использованы для проектирования устройств различной чувствительности и назначения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

**ОБОБЩЕННЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗА ЭФФЕКТИВНОЙ ВЯЗКОСТИ
НАНОЖИДКОСТЕЙ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ
НАПОЛНИТЕЛЯ**

Бондаренко Р.А.¹, Букичев Ю.С.^{2,3}, Джага А.О.¹, Джардималиева Г.И.^{2,3},

Соляев Ю.О.^{1,2*}

¹*Институт прикладной механики РАН, Москва*

²*Московский авиационный институт, Москва*

³*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской*

химии РАН, Черноголовка

[*yurysolyaev@yandex.ru](mailto:yurysolyaev@yandex.ru)

В докладе обсуждаются предложенные новые модифицированные решения Эйнштейна и Бринкмана, позволяющие прогнозировать эффективную вязкость суспензий с учетом микрополярных эффектов в базовой жидкости [1]. Решения построены на основе методов осреднения и, в отличие от классических вариантов, позволяют учитывать влияние размера частиц наполнителя. В рассматриваемых решениях возникают два неклассических параметра: масштабный параметр и коэффициент связанности (определяет связанность уравнений баланса импульса и момента импульса для течения базовой жидкости). Разработанные решения валидированы на основе сопоставления экспериментальных данных, полученных для наножидкостей с наполнителем из наночастиц TiO_2 на основе полидиметилсилоксана, а также на основе известных опубликованных данных по вязкости различных наножидкостей на основе этиленгликоля и воды. Установлено хорошее соответствие между прогнозами и экспериментальными данными в широком диапазоне концентрации и размеров наночастиц. При этом показана возможность достоверной идентификации микрополярных параметров рассмотренных базовых жидкостей.

1. Bondarenko R. et al. //Physics of Fluids. – 2024. – Т. 36. – №. 6.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МУЧНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ РЖАНОЙ ОБДИРНОЙ МУКИ И ИНТЕНСИВНОСТИ ЗАМЕСА ТЕСТА НА ЕГО РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОКАЗАТЕЛИ ТЕКСТУРЫ МЯКИША РЖАНОГО ХЛЕБА

Быкова Н.Ю.*, Черных В.Я.

ФГАНУ НИИХП, Центр реологии пищевых сред, Москва

*aquamarine-neo@mail.ru, polybiotest@rambler.ru

Содержание в ржаной муке значимого количества водорастворимых белков и пентозанов определяет выбор режима замеса теста, обуславливающего реологические свойства полуфабриката при формировании его коагуляционной структуры. Поэтому установление взаимосвязи между режимами замеса теста, с учетом хлебопекарных свойств перерабатываемых партий муки и мучных смесей, и показателями структурно-механических свойств мякиша позволит управлять технологиями разных видов ржаного хлеба со стабильными показателями качества.

Объектами исследований являются ржаная обдирная мука (100 %РЖ) и мучная смесь на ее основе (90 %РЖ+10 %ЛБН), из ржаной и льняной муки в процентном соотношении 90:10. Льняная мука - не только ценный компонент с точки зрения направленного регулирования пищевой ценности хлеба, но и дополнительный источник низкомолекулярных водорастворимых полисахаридов – пентозанов, способствующих формированию коагуляционной структуры теста с определенными вязкопластическими свойствами [1].

Предварительно в качестве модельных экспериментов осуществляли односкоростной замес теста из ржаной муки и мучной смеси на ее основе. Замес производили с помощью прибора «Farinograph E» при частоте вращения месильных органов 60 об/мин (см. рис. 1).

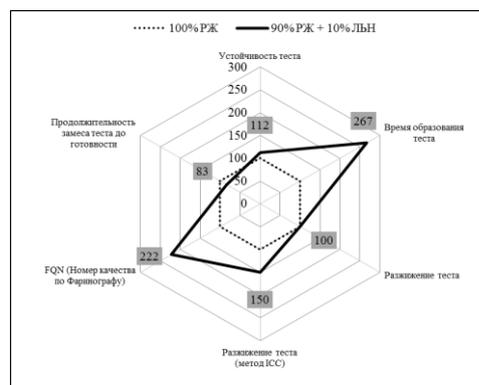


Рис. 1. Сравнительная оценка реологических показателей теста, приготовленного из ржаной обдирной муки (контрольная проба) и смеси её с льняной мукой в соотношении 90:10 (в %, значение показателя у контрольной пробы принято за 100%)

Из рис. 1 видно, что внесение льняной муки на этапе формирования гомогенной структуры теста увеличило продолжительность смешения в 2,7 раза по сравнению с

контрольной пробой теста. При этом продолжительность замеса на втором этапе – формировании капиллярно-пористой структуры теста за счет окклюзии воздуха водорастворимыми белками сократилась на 17 %, при этом показатели устойчивости теста и его разжижения (метод ИСС) увеличились на 12% и 50% соответственно.

Далее на основании полученных результатов осуществляли замес теста с разной интенсивностью. Односкоростной замес теста (Iрз) при частоте вращения месильного органа 120 об/мин до момента получения теста с наибольшей окклюзией (до момента готовности теста). Двухскоростной замес (IIрз) осуществляли в начале при 120 об/мин до момента получения гомогенной структуры теста и далее при частоте 240 об/мин – до готовности полуфабриката. Изменение показателей текстуры мякиша ржаного хлеба в процессе хранения при различных режимах замеса теста представлено на рисунке 2.

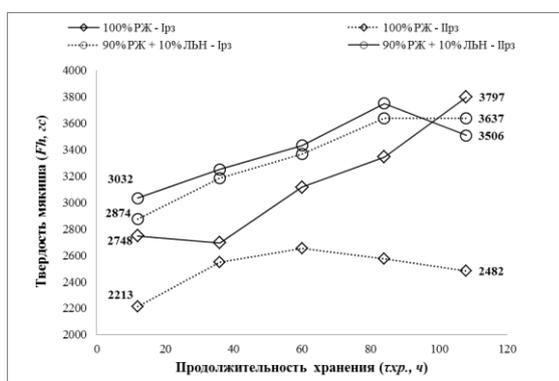


Рис. 2. Сравнительный анализ изменения в процессе хранения показателя твердости мякиша хлеба, приготовленного из ржаной обдирной муки и смесей на ее основе:

Fh-X (РЖ-Iрз): 2748-3794 гс; Vч = 199 гс/сут
 Fh-X (РЖ-IIрз): 2213-2482 гс; Vч = 120 гс/сут
 Fh-X (РЖ+ЛБН-Iрз): 2874-3637 гс; Vч = 253 гс/сут
 Fh-X (РЖ+ЛБН-IIрз): 3032-3506 гс; Vч = 239 гс/сут

Из рис. 2 видно, что добавление льняной муки увеличивает скорость черствения мякиша хлеба по сравнению с контрольной пробой при односкоростном режиме замеса на 27%, а при двухскоростном – практически в 2 раза. Данные процессы могут быть связаны с опосредованным влиянием внесенных с льняной мукой полиненасыщенных жирных кислот на трансформацию систем «вода-крахмал» и «вода-белок» при хранении готовых изделий, приводящие к изменению гидрофильных свойств мякиша изделий и его микроструктуры.

При этом установлено, что применение двустадийного режима замеса теста вызывает снижение скорости черствения мякиша при хранении в течение 108 часов на 40% - для пробы хлеба из ржаной обдирной муки и на 5% - для изделий из мучной смеси с добавлением льняной муки. Кроме того, показатель пористости для данных видов изделий увеличивается на 3% и 6% соответственно.

Таким образом, на основании результатов исследований предлагается применять двухскоростной способ замеса ржаного теста с учетом динамики постадийного изменения его реологических свойств при гомогенизации и оклюзии, что будет способствовать совершенствованию технологии ржаного хлеба.

1. И.Г. Белявская, Т.Г. Богатырева, А.В. Степанова, А.С. Мох. Разработка технологии ржано-льняных хлебобулочных изделий // Материалы докладов Международной конференции «Хлебопекарное производство - 2014», Москва, МПА. – М.: 2014. – С. 76 – 79.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛАКРИЛАМИДА

Ванчугова Л.В., Валуев И.Л., Дюдина В.А., Миронова М.В.*, Горшкова М.Ю.

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

*mvmironova@ips.ac.ru

Гидрогели представляют собой трехмерные сетки полимерных цепей, сшитых химическими или физическими связями, способные поглощать большое количество воды. Способность гидрогелей претерпевать резкое изменение объема в ответ на изменения условий окружающей среды (температура, pH, ионная сила, свет, давление, и т.д.) обуславливают их применение в таких областях, как, тканевая инженерия и регенеративная медицина, а также создание материалов для контролируемой доставки лекарств [1, 2]. Для перечисленных выше применений важное значение имеют реологические свойства гидрогелей.

В данной работе рассмотрены свойства pH- и термочувствительных гидрогелей на основе сополимеров диэтилакриламида и акриловой кислоты. Варьирование соотношения сомономеров, типа сшивателя и его количества позволяет регулировать основные параметры гидрогелей – степень набухания и механическую прочность в широких пределах.

Методом ротационной реометрии было установлено, что синтезированные бинарные гидрогели обладают достаточно высокими значениями модуля упругости. Однако диапазон значений амплитуды деформации, в котором деформирование гидрогеля происходило без разрушения его структуры, был узким (рис.1-1)

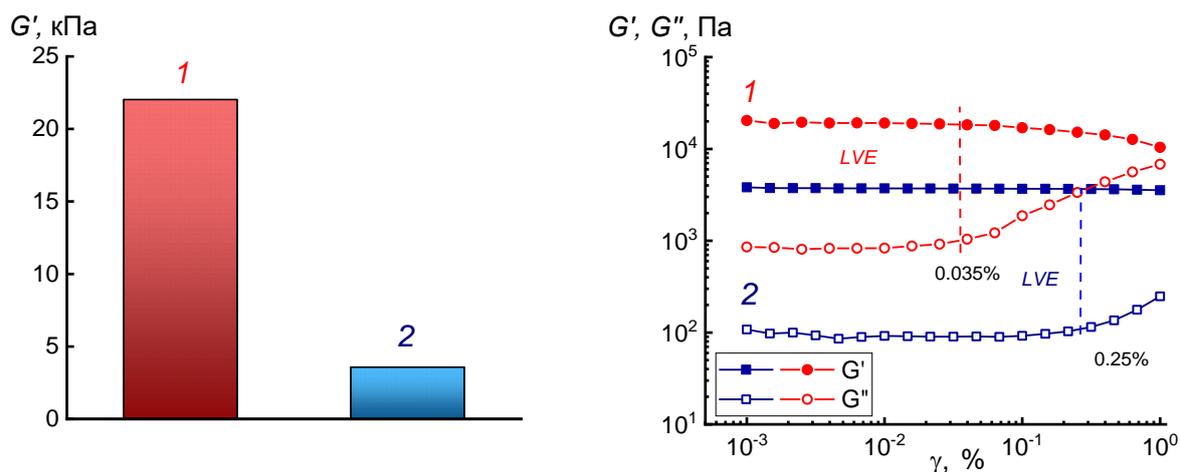


Рис. 1. Значение модуля упругости и амплитудная зависимость динамических модулей бинарного (1) и гибридного (2) гидрогелей.

Перспективным подходом для модификации свойств гидрогелей представляется сочетание сеток разного типа – химических и физических. Так, введение альгината натрия в реакционную смесь при синтезе гелей на основе сшитых сополимеров

диэтилакриламида и акриловой кислоты позволило получить гибридные гидрогели. Переход от бинарных систем к тройным позволил регулировать жёсткость и эластичность гидрогелей. Так, гибридные гидрогели характеризовались меньшей хрупкостью, большей эластичностью и расширением диапазона значений амплитуды деформации в несколько раз, однако при этом модуль упругости гидрогеля уменьшился (рис.1-2). Такое различие объясняется существенными изменениями надмолекулярной структуры гидрогеля и формированию сетки, способной к динамическому восстановлению.

Предложенный подход к созданию гидрогелевых материалов, сочетающих способность к высоким степеням набухания с регулируемыми механическими свойствами, может быть использован для производства материалов восстановительной медицины.

*Работа выполнена в рамках Госзадания ИИХС РАН
с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой
переработки нефти и нефтехимии» ИИХС РАН.*

1. Erol, O., Pantula, A., Liu, W., & Gracias, D. H. (2019). Transformer hydrogels: a review. *Advanced Materials Technologies*, 4 (4), 1900043
2. Tuan, H. N. A., & Nhu, V. T. T. (2020). Synthesis and properties of pH-thermo dual responsive semi-iPN hydrogels based on N, N'-diethylacrylamide and itaconamic acid. *Polymers*, 12(5), 1139.

**НОВЫЕ ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ
ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЛОЗА (ПНБИ) ДЛЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ**

Варфоломеева Л.А.*, Ващенко А.Ф., Алентьев А.Ю.

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

*lidiavarf@ips.ac.ru

Полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) относятся к семейству полигетероариленов и характеризуются предельно высокими для органических полимеров термостойкостью (сохраняют свои свойства при температурах вплоть до 450°C), химической стойкостью, устойчивостью к радиации, ультрафиолетовому излучению и огнестойкостью, перспективными газоразделительными свойствами [1,2]. В высокотемпературном мембранном разделении, в отличие от существующих полимерных аналогов, ПНБИ мембраны позволили бы выделять водород из смеси газов, образуемых при паровой конверсии метана, при рабочей температуре реакции 190 – 350°C. На сегодняшний день для выделения водорода требуется охлаждение смесей газов до комнатных температур что приводит к дополнительным энергозатратам, ПНБИ-мембраны могли бы в будущем решить данную проблему.

Новая технология позволяет получить ПНБИ-О через стадию прекурсорного полимера поли-(о-аминофенилен)нафтоиленимида (ПАНИ-О). Поскольку ПНБИ-О растворим в концентрированных серной и полифосфорной кислотах, важное преимущество нового метода заключается в возможности изготовления разнообразных изделий – пленок, волокон, полволоконных мембран из растворов в органических растворителях. При обработке в воздушной атмосфере при температуре 250-350°C ПАНИ-О превращается в ПНБИ-О.

В настоящей работе основное внимание уделено разработке лабораторной технологии получения непрерывных полволоконных ПНБИ-О мембран сухо-мокрым способом из растворов ПАНИ-О в N-метилпирролидоне (NMP).

Исходный раствор ПАНИ-О обладает низкой вязкостью и не способен стабильно образовывать волокно – при истечении из фильеры струя распадается на капли, а осаждение протекает с деформацией формы капли и образованием множественных дефектов (Рис. 1). С целью контролируемого изменения реологических свойств, раствор был прогрет при +70°C в условиях постоянного перемешивания. Это позволило повысить вязкость раствора и его вязкоупругие свойства, в достаточной мере для стабильного процесса формования.

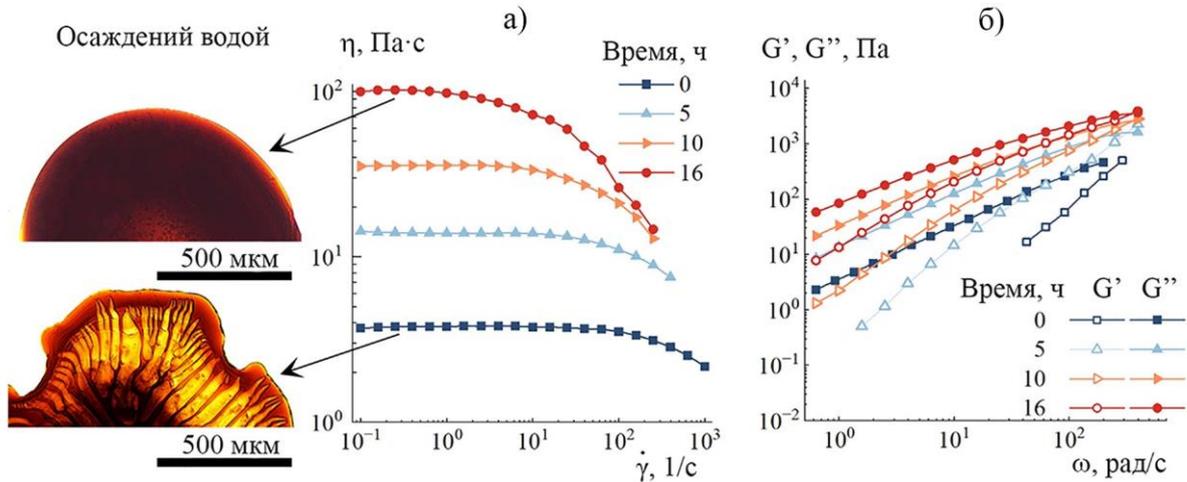
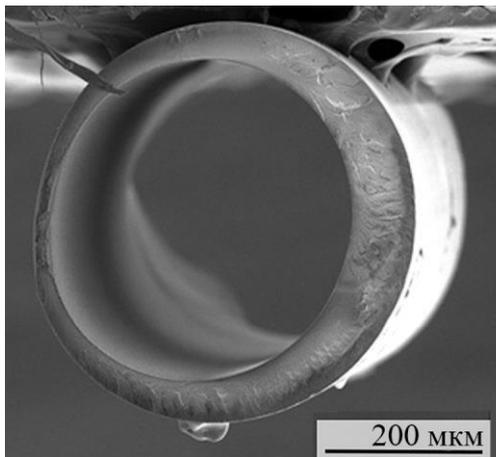


Рис. 1. Морфология осажденных водой капель (слева) и реологическое поведение для растворов ПАНИ-О, выдержанных при 70°C в течение разного времени: а) кривые течения б) частотные зависимости компонент комплексного модуля упругости.

Полученные полые волокна ПАНИ-О были подвергнуты термообработке. Трансформация ПАНИ-О в ПНБИ-О заранее была изучена при помощи ИК-Фурье спектроскопии.



Пары газов	Селективность α	
	Волокно (22±2 °C)	Пленка ² (35 °C)
H ₂ /CO ₂	4.7 – 5.1	4.7
CO ₂ /O ₂	4.5 – 4.6	4.8
H ₂ /He	1.2 – 1.3	1.2
He/CO ₂	3.9 – 4.1	4.1
He/O ₂	17 – 18	19

Рис. 2. Фотография поперечного скола полого ПНБИ-О волокна и идеальные селективности разделения α различных пар газов для волокон и пленок ПНБИ-О.

Внешний диаметр волокна составляет ~ 500 мкм, асимметричной структуры не наблюдается, толщина стенок колеблется в диапазоне от 20 до 80 мкм, по данным СЭМ, волокно монолитно и не имеет крупных дефектов (вакуолей). Были исследованы газоразделительные характеристики полых волокон ПНБИ-О (Рис. 2), оказалось, что они обладают селективностью, в пределах ошибки соответствующей пленкам ПНБИ-О.

В результате проведенного исследования была успешно разработана технология получения половолоконной ПНБИ-О мембраны через стадию сухо-мокрого формования прекурсорного полого ПАНИ-О волокна с его дальнейшей термообработкой при 300°C в воздушной среде. Полученные половолоконные ПНБИ-О мембраны обладают рядом существенных преимуществ – новая технология синтеза позволяет получать волокна из растворов в органических растворителях: ДМСО или

НМП. ПНБИ-О характеризуется предельно высокой для органических полимеров термостойкостью - вплоть до 450°C. Сформованные полволоконные мембраны обладают весьма перспективными газотранспортными и газоразделительными характеристиками для ряда смесей газов на основе H₂, He, O₂ и CO₂.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФ № 23-19-00222.

1. Ponomarev I. I. et al. New Approach to Preparation of Heat-Resistant “Lola-M” Fiber //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 21. – С. 3490.
2. Ponomarev I. I. et al. Polynaphthoylenebenzimidazoles for gas separation–Unexpected PIM relatives //Polymer. – 2022. – Т. 238. – С. 124396.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕГОРЮЧЕГО НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛА (ПНБИ)

Варфоломеева Л.А.^{1*}, Ващенко А.Ф.¹, Пономарев И.И.²

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

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

* lidiavarf@ips.ac.ru

Впервые обнаружена возможность получения волокнистого материала из растворов полиаминонафтоиленимида (ПАНИ-О) методом электроформования. Термообработка материала приводит к получению нового нетканого волокнистого материала (НВМ) на основе ПНБИ.

Благодаря исключительным свойствам ПНБИ [1] (термостойкость вплоть до 450°C, огнестойкость, химстойкость, устойчивость к радиации, УФ-излучению), НВМ может найти применение в высокотемпературной фильтрации (фильтры дымовых газов мусоросжигательных заводов, металлургическая промышленность и т.д.), в роли негорючей теплоизоляции (авиационная и аэрокосмическая промышленность, атомная и текстильная отрасли).

Начальные эксперименты показали, что способность растворов ПАНИ-О к волокнообразованию под действием электрического поля зависит от условий синтеза полимера и его молекулярной массы, концентрации полимера, вязкости и вязкоупругих свойств системы и, вероятно, от введения и содержания спиртов в формовочном растворе.

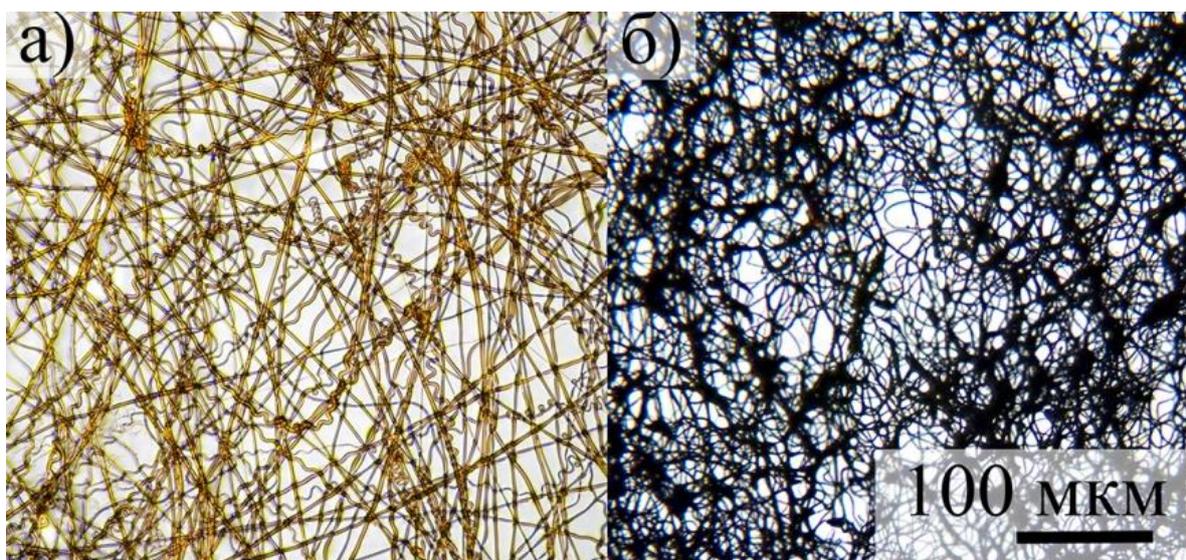


Рис. 1. Фотографии: а) ПАНИ-О нетканого материала, полученного при помощи электроформования, б) полученного из него при термообработке ПНБИ.

В результате исследования серии растворов, впервые при помощи метода электроформования в воду был получен волокнистый ПАНИ-О материал, который в

результате нагрева до 350°C в воздушной среде был преобразован в ПНБИ НВМ (Рис.1).

Работы выполнены при поддержке (электроформование волокон выполнено при поддержке гранта РФФ № 24-79-00091, синтез полимеров выполнен при поддержке Госзадания ИНЭОС РАН).

1. Ponomarev I. I. et al. New Approach to Preparation of Heat-Resistant “Lola-M” Fiber //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 21. – С. 3490.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕГОРЮЧИХ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ АБ-ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА В СМЕСЕВОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Варфоломеева Л.А.^{1*}, Голубев Я.В.¹, Ващенко А.Ф.¹, Скворцов И.Ю.¹,
Пономарев И.И.², Куличихин В.Г.¹

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

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

*lidiavarf@ips.ac.ru

Поли(2,5(6)-бензимидазол (АБПБИ) – один из наиболее перспективных полимеров в семействе полибензимидазолов [1], его синтез простой и проходит из доступного и недорогого мономера – 3,4-диаминобензойной кислоты [2]. Термостойкость АБПБИ не уступает другим полибензимидазолам (ПБИ), а некоторые свойства даже превышают типичные для ПБИ. Так, например, значение кислородного индекса (КИ) для АБПБИ $\geq 83\%$.

В данном исследовании впервые получены термостойкие и жаростойкие волокна из раствора высокомолекулярного АБПБИ (Рисунок 1) в новом комплексном органическом растворителе на основе смеси ДМСО:МеОН:КОН. Исследован процесс коагуляции растворов АБПБИ и показано, что для мокрого формования подходящим осадителем с точки зрения морфологии и свойств волокон является вода.

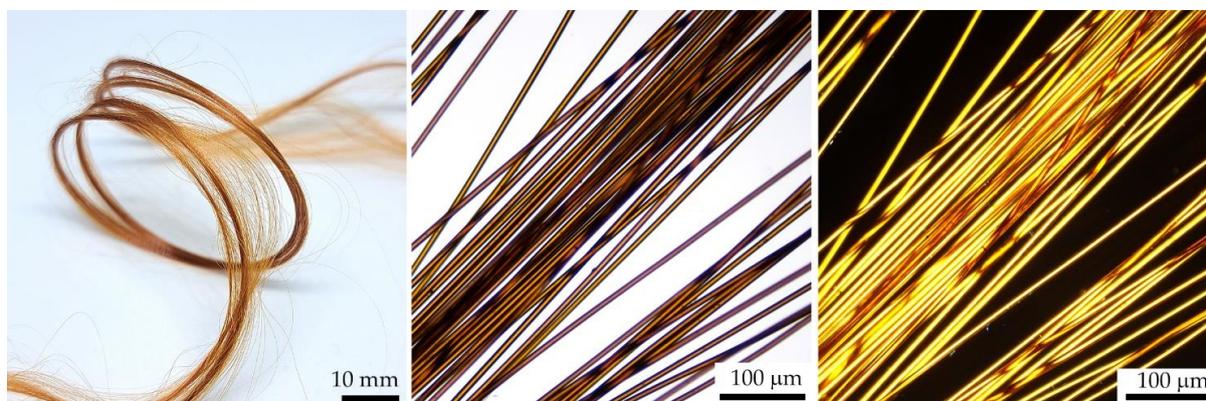


Рис. 1. Фотографии АБПБИ волокон: а) внешний вид; оптическая микроскопия в проходящем свете (б) и в режиме скрещенных поляридов (в).

Изучена термо- и теплостойкость полученных АБПБИ волокон (Рисунок 2). В инертной атмосфере образцы начинают терять массу при 610°C, а в атмосфере воздуха при 540°C. Прочность исходных волокон составила 170 МПа, но после термообработки при 400°C на воздухе и до 500°C в азоте прочность значительно повышается – до 220 МПа и до 330 МПа, соответственно.

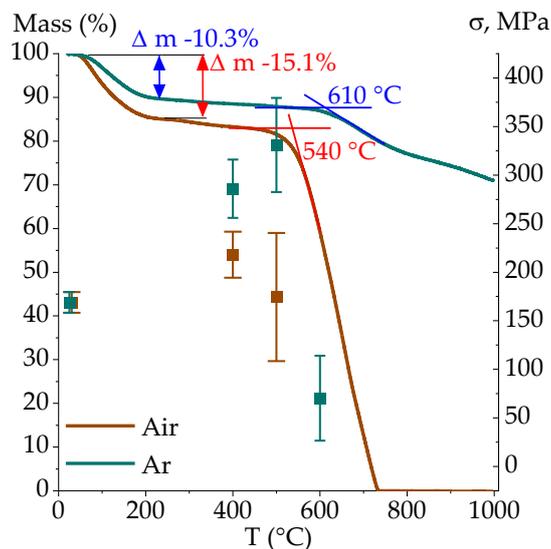


Рис. 2. Зависимость потери массы для АБПБИ волокон при нагреве в инертной (Ar) и кислородсодержащей (Air) атмосфере при нагреве со скоростью 10°C/мин. Здесь же квадратами показана прочность волокон, термообработанных в разных средах при 400, 500 и 600°C.

В кислородсодержащей среде волокна выдерживают нагрев до 540°C, демонстрируя выдающуюся термостойкость, что в сочетании с выдающимся значением кислородного индекса ($\geq 83\%$) делает АБПБИ волокна одними из наиболее перспективных огне-термостойких волокон.

Работы выполнены при поддержке (исследование реологического поведения растворов АБПБИ и формование волокон при поддержке Госзадания ИНХС РАН, синтез полимера выполнен при поддержке Госзадания ИНЭОС РАН).

1. Fink J. K. High performance polymers. – William Andrew, 2014.
2. 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. – 2020. – Т. 69. – С. 2320-2327.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВВащенко А.Ф.^{1*}, Варфоломеева Л.А.¹, Алентьев А.Ю.¹, Пономарев И.И.²,Скворцов И.Ю.¹¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*[*vashchenko@ips.ac.ru](mailto:vashchenko@ips.ac.ru)

Полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ), получаемые из прекурсора поли-(О-аминофенилен)-нафтоиленимида (ПАНИ-О), и АБ-полибензимидазолы (АБПБИ) как представители полигетероариленов, обладают высочайшими показателями огне-, жаро-, термостойкости при наивысших значениях кислородного индекса для органических полимеров. Уникальный набор свойств полимеров делает монолитные ПНБИ/АБПБИ волокна востребованными для получения жаростойкого текстиля и высокотемпературной фильтрации. Половолоконные мембраны, изготовленные из ПНБИ и АБПБИ, способны расширить номенклатуру специальных мембран ввиду обнаруженного потенциала к газоразделению в условиях высоких температур.

Высокая стойкость ПНБИ/АБПБИ к большинству растворителей существенно затрудняют их переработку. Получение волокон из ПНБИ возможно через стадию полимера-прекурсора ПАНИ-О, синтезируемого и растворимого в НМП. Для АБПБИ, помимо полифосфорной (ПФК) и фосфорной кислот (ФК), возможна переработка в комплексном суперосновном растворителе на основе диметилсульфоксида (ДМСО) и метанола (MetOH) с добавлением КОН.

Цель работы заключается в определении оптимальных с точки зрения реологии, стабильности формования, морфологии получаемого волокна и технологической применимости составов формовочных смесей для получения полых волокон, а также поисковые исследования технологичных способов получения тонкостенных полых волокон, что важно для высокоэффективного газоразделения.

Для исследования роли природы растворителя АБПБИ сопоставлено три типа растворяющих систем: комплексный растворитель состава ДМСО:MetOH:KOH; ДМСО:MetOH:MetOK (метилат калия), а также серия растворителей на основе ПФК с различным содержанием воды. Методами капиллярной вискозиметрии определено сродство АБПБИ к различным растворителям. Варьирование соотношения компонентов смесевго растворителя позволило достичь концентраций полимера вплоть до 15%, для найденного оптимального состава (ДМСО:MetOH=4:6).

Методом ротационной реометрии исследованы реологические свойства растворов АБПБИ в разных растворителях в широком диапазоне концентраций. Обнаружено, что волокнообразующие свойства растворов и механические свойства получаемых волокон

АБПБИ зависят от природы растворителя: из растворов в суперосновном растворителе возможна реализация мокрого формования, тогда как из растворов в ПФК, обладающих более высокими значениями вязкоупругих свойств, возможно получение волокна сухо-мокрым способом с наибольшими прочностными свойствами. Определено, что оптимальными вязкоупругими свойствами для получения полых волокон малого диаметра обладают 5% растворы полимера в ФК. Были получены полые волокна с диаметром 300 мкм и толщиной стенки ~50 мкм.

На серии низковязких растворов ПАНИ-О был опробован разработанный новый метод формования, с получением полого ПНБИ волокна за счет коэкструзии несмешивающихся растворов ПАНИ-О и полиакрилонитрила (ПАН) [1]. Исследование морфологии полученных волокон методом сканирующей электронной микроскопии показало, что ПАН формирует губчатую структуру, а ПАНИ-О формирует тонкую монолитную оболочку с толщиной стенки порядка 5–10 мкм, при диаметре волокна 150 мкм. При последующей термообработке сердцевина ПАН подвергается усадке, за счет чего в волокне образуется сквозной канал, а ПАНИ-О, в результате внутримолекулярной циклизации, превращается в ПНБИ-О.

По результатам работы были определены концентрационные диапазоны полимера для формования полых волокон, выбраны растворители и осадители для получения волокна с различной толщиной стенки и поперечной морфологией, как монолитных, так и с различным распределением вакуолей. Применение поддерживающей сердцевины из раствора ПАН в процессе формования позволило отказаться от внутреннего осадителя, и применять раствор низковязкого ПАНИ-О.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-19-00222.

1. Skvortsov, I.Y., Varfolomeeva, L.A., Vashchenko, A.F., Ponomarev, I.I., Patsaev, T.D., Alentiev, A.Y., Kulichikhin, V.G. // The first example of hollow polynaphthoylenebenzimidazole fiber preparation. Mendeleev Communications, 2024, 34(2), pp.285-287.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МАГНИТОАКТИВНЫХ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Виндижева А.С.^{1*}, Слонов А.Л.¹, Ершов П.А.², Сальников В.Д.², Кожемова К.Р.¹,
Хаширова С.Ю.¹

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик*

²*НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения» Балтийского федерального
университет им. И. Канта, Калининград*

*amina.vindizheva@mail.ru

Перспективы использования магнитных полимерных композиционных материалов в медицине обширны и многообещающие. Они способны привести к революционным изменениям в диагностике и лечении. Полимеры на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) широко используются для создания имплантатов, суставных заменителей и протезов. Они обеспечивают хорошую совместимость с тканями организма. Композиционные материалы на основе ПЭЭК и нетоксичного природного материала магнетита перспективны для создания магнитных имплантатов, которые могут взаимодействовать с внешними магнитными полями.

В настоящей работе исследованы реологические, физико-механические, магнитные свойства композиционных материалов основе ПЭЭК и природного магнетита.

Результаты проведенных исследований показали, что композиционные материалы обладают остаточной намагниченностью, открывая перспективы сохранять магнитные свойства даже после удаления внешнего магнитного поля. Исследованы реологические и физико-механические свойства полученных композиционных материалов. Показатель текучести расплава полимера снижается при введении в полимерную матрицу наполнителя и остается неизменным при введении 1-5 масс.%. Это подтверждает хорошее распределение наполнителя в полимерной матрице и отсутствие агломератов.

С увеличением содержания магнетита происходит равномерное повышение модуля упругости и снижение относительного удлинения.

В работе были получены композиционные материалы на основе ПЭЭК и природного магнетита, нетоксичность которого открывает новые пути практического приложения, в частности, в медицине. Изменения реологических и механических свойств типичны для дисперснонаполненных композитов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод FZZR-2023-005. Работы по измерению и характеристике магнитных петель гистерезиса были выполнены в рамках гранта РНФ №21-72-30032.

СМЕСЕВЫЕ РАСТВОРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СОПОЛИМЕРОВ ПАН В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ: МОРФОЛОГИЯ, РЕОЛОГИЯ, ФОРМОВАНИЕ

Виноградов М.И.*, Макаров И.С., Пальчикова Е.Э., Голова Л.К., Куличихин В.Г.

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

*[*m.i.vinogradov1989@yandex.ru](mailto:m.i.vinogradov1989@yandex.ru)*

Впервые методом твердофазного сорастворения получены смесевые растворы целлюлозы и тройных сополимеров ПАН в высокополярном, донорном растворителе N-метилморфолин-N-оксиде (NMMO) в полном диапазоне составов. С целью создания композиционных волокон целлюлозы и ПАН, сочетающих свойства, присущие как целлюлозе, так и ПАН и позволяющих получить не только новые текстильные материалы, но и сформировать новый класс прекурсоров УВ, проведены исследования морфологических особенностей смесевых растворов, их реологического поведения, выявления параметров стабильного формования композиционных волокон и изучения их основных свойств.

Установлено, что высокое сродство полимеров к NMMO не обеспечивает их совместимости в растворе. Смеси растворов целлюлозы и сополимеров ПАН в NMMO во всем исследуемом диапазоне концентраций двухфазны, т.е. являются эмульсиями. Исследованы морфологические превращения в полученных эмульсиях в зависимости от фазового состава, температуры и интенсивности деформационного воздействия. Показано, что морфология исследуемых эмульсий в зависимости от состава и природы ПАН трансформируется из капельно-матричной в фибриллярную, причем фибриллизуется только целлюлозная фаза, что приводит к изменению реологического поведения системы.

Реологические свойства гомогенизированных смесевых растворов изучали с привлечением ротационной реометрии. Все концентрационные зависимости вязкости смесевых растворов характеризуются положительным отклонением от значений вязкости, отвечающих правилу логарифмической аддитивности. Увеличение в системе низковязкого раствора ПАН не приводит к ожидаемому снижению вязкости, а, напротив, ее значения сначала превышают значения вязкости для растворов целлюлозы и только при 70% раствора ПАН вязкость композиции становится ниже. Подобное поведение свидетельствует о протекании в растворах специфических взаимодействий между функциональными группами целлюлозы и ПАН.

Более чувствительным к нативной структуре эмульсий является метод малоамплитудных сдвиговых колебаний при различных частотах. На основе динамических исследований получены зависимости модуля упругости и модуля потерь

в зависимости от содержания фазы раствора ПАН. Во всем исследуемом интервале составов модуль потерь превышает модуль упругости, что свидетельствует о доминировании в смесевых растворах вязкостных свойств над упругими. Таким образом, в ходе концентрационных зависимостей вязкости и компонент комплексного динамического модуля упругости вне зависимости от того деформируются ли образцы непрерывно с постоянной скоростью или в динамическом режиме с периодическим воздействием, не вызывающем кардинального разрушения структуры, наблюдается определенное соответствие, но в динамических экспериментах более четко выражена область инверсии фаз и роль дисперсионной среды в вязкоупругости систем.

Величины показателей степени в зависимостях модулей от частоты для смесевых растворов существенно ниже, чем для гибкоцепных полимеров, проявляющих Максвелловскую релаксацию, и не превышают 0.9 для модуля упругости и 0.75 для модуля потерь, что фактически в два раза ниже стандартных величин. Это указывает на сильную структурированность исследованных эмульсий, что необходимо учитывать при разработке режимов формования волокон.

Для выявления, протекающих в системе взаимодействий, влияющих на реологию и стабильность смесевых растворов, методом ИК-спектроскопии исследованы взаимодействия между целлюлозой, ПАН и ММО на всех стадиях процесса от стадии твердофазной активации до полученных композитных волокон. Показано, что в случае добавления к системе целлюлоза-ММО различных по аффильности по отношению к ММО и целлюлозе сополимеров ПАН, в процессе твердофазной механоактивации и далее по всем стадиям процесса между функциональными группами полимеров происходят специфические взаимодействия и структурно-химические превращения. Наряду с традиционной для ПАН циклизацией нитрильных групп и формирования системы сопряженных связей и формированием новых водородных связей, в смесевом растворе во время термостатирования эмульсии, протекают реакции гидролиза нитрильных групп в ПАН с образованием амидных групп.

Возникшие амидные звенья легко образуют более сильные водородные связи с ОН группами целлюлозы. Возникновение таких нековалентных, достаточно прочных сшивок между цепями полимеров, приводит к изменению конформации полимерных цепей и формированию ассоциатов, сердцевину которых составляют макромолекулы целлюлозы, связанные с появившимися в ПАН амидными группами через воду, а на периферии присутствуют макромолекулы ПАН, отталкивающиеся от соседних ассоциатов аналогичного строения за счет гидрофобного взаимодействия сохранившихся нитрильных групп. Именно по этой причине при сдвиге композитных растворов формируется специфическая морфология в виде полос.

Основываясь на морфологических и реологических особенностях системы, определен температурно-концентрационный интервал прядомости смесевых прядильных растворов и сухо-мокрым способом сформованы композиционные волокна. Сложные структурные превращения, происходящие в исследуемых смесевых растворах при различных условиях, определяют структуру и свойства полученных гибридных волокон. Волокна характеризуются гетерогенной фибриллярной текстурой.

При пиролизе волоконных композитов целлюлозы и ПАН образовавшиеся между полимерами Н-связи превращаются в ковалентные, формируя *in situ* сшитые сополимеры целлюлозы и ПАН, что может быть важным позитивным фактором в процессе получения из них УВ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ГРАФЕН-ХИТОЗАН В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ

Вовкотруб П.А.^{1*}, Столярова Д.Ю.¹, Рабчинский М.К.², Чвалун С.Н.¹

¹*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва*

²*Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург*

**Vovkotrub_PA@nrcki.ru*

С развитием научно-технического прогресса все большее внимание приобретают материалы, чьи функциональные возможности выходят за пределы свойств, определяющихся их структурой. Это новое поколение материалов получило название «умные» или «интеллектуальные». Особым классом таких материалов являются электрореологические жидкости (ЭРЖ) – дисперсные системы, способные обратимо и контролируемо изменять свои физико-механические и реологические свойства (предел текучести, вязкость, значения модулей накопления и потерь) под воздействием внешнего электрического поля (ВЭП). Наиболее часто такие жидкости используют как рабочее тело в быстродействующих демпферах и амортизаторах, гидродинамических муфтах сцепления и тормозах, клапанах и сервоприводах, а также в микрофлюидных чипах. ЭРЖ представляют собой суспензии, состоящие из несущих заряд твердых частиц, распределенных в диэлектрической среде (минеральном, силиконовом, трансформаторном, вазелиновом или пищевом масле) [1].

Оксид графена (ОГ) является перспективным наполнителем для ЭРЖ благодаря его высокой диспергируемости в слабополярных средах, механической прочности, высокой удельной поверхности и большого количества реакционноспособных групп. Кислородные группы ОГ позволяют проводить поверхностную модификацию и получать функциональные нанокомпозиты с регулируемыми свойствами [2].

Таким образом, целью настоящей работы является синтез композита на основе поверхностно модифицированного низкомолекулярным хитозаном оксида графена и изучение реологических и электрореологических характеристик суспензий на его основе. В качестве дисперсионной среды было использовано силиконовое масло низкой молекулярной массы (ПМС 100). Концентрацию наполнителя изменяли от 0,33 до 0,75 мас.%. Морфологию, химическую структуру и термостойкость композита исследовали посредством оптической и электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа. Кривые течения и вязкости получали с помощью ротационного реометра Physica MSR 501 с внешним высоковольтным источником постоянного напряжения. Исследование структуры суспензий вне и под действием ВЭП проводили методом оптической просвечивающей микроскопии. Также был проведен седиментационный анализ полученных образцов.

По данным ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что хитозан был привит к поверхности ОГ посредством образования амидной связи между азотсодержащими группами хитозана и карбоксилами ОГ. После проведения реологических и электрореологических испытаний образцов суспензий, было установлено, что полученная жидкость обладает выраженными электрореологическими свойствами и высокой эффективностью. Для всех образцов были получены значения пределов текучести в полном диапазоне значений ВЭП (рисунок 1).

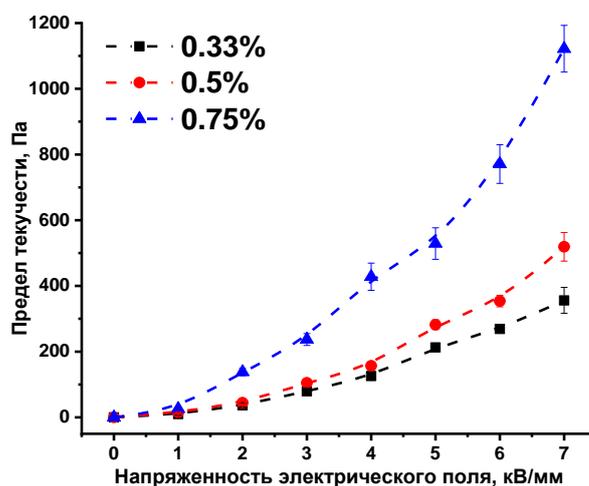


Рис. 1. График зависимостей пределов текучести от напряженности ЭП

Осцилляционные тесты позволили определить величины модулей накопления и потерь полученных суспензий во всем исследованном диапазоне напряжений. Также образцы оказались пригодны для продолжительной циклической работы и демонстрировали обратимую и воспроизводимую производительность даже при высоких электрических полях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания
НИЦ «Курчатовский институт».*

1. Liang Y., Huang D., Zhou X. et al // Engineering. 2023. V. 24. P. 151–171.
2. Zhang W.L., Liu J., Choi H.J. // J. of Nanomaterials, 2015. V. 2015 (1).

**ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫЕ FDM
МЕТОДОМ 3D ПЕЧАТИ**

Возняковский А.А.^{1*}, Возняковский А.П.²

¹*ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург*

²*ФГБП “НИИСК”, Санкт-Петербург*

*alexey_inform@mail.ru

Получение изделий из термопластичных полимеров методом послойного наплавления (fused deposition modeling, FDM) 3D печати является одним из наиболее динамично развивающихся методов получения изделий из полимерных материалов.

Однако, использование известных полимерных матриц, используемых в FDM 3D печати, таких как ABS и PLA пластики, уже не способно обеспечить получение изделий с нужными для промышленности характеристиками. Для преодоления данного барьера исследователи прибегают к использованию полимерных композиционных материалов на основе данных пластиков с использованием в качестве добавки графеновых наноструктур (ГНС).

Интерес к ГНС как к модифицирующим добавкам обусловлен их рекордными характеристиками: например, модуля Юнга, который может достигать до 1 ТПа или теплопроводности до 5000 Вт/(м×К). Однако, из-за несовершенства методик синтеза ГНС, как по подходу “снизу-вверх”, так и по подходу “сверху-вниз”, не позволяет синтезировать большие объемы ГНС высокого качества с приемлемой себестоимостью.

В данной работе представлены результаты исследований свойств изделий, полученных FDM методом 3D печати из ABS пластика модифицированного малослойным графеном (МГ, не более 5 слоев) синтезированного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из глюкозы [1]. Данная методика позволяет синтезировать большие объемы материала (на уровне лабораторного уровня 10 кг/мес.) не содержащего дефекты Стоуна-Уэльса [2]. Концентрация МГ в образцах составляла не более 1 масс. %.

Для получения изделий, исходные гранулы ABS пластика смешивались в гомогенизаторе типа “пьяная бочка” в течение 30 минут, после чего полученная смесь помещалась в одношнековый экструдер для получения композиционной нити. 3D печать осуществлялась на FDM 3D принтере Anycubic vyper (Китай). Температура сопла — 240 °С, температура стола — 80 °С, скорость печати — 40 мм/с.

С помощью методов дифференциально-термического анализа и термогравиметрического анализа, выполненных на приборе Термоскан-2 (РФ) было установлено, что введение 1 масс. % МГ приводит к снижению температуры

стеклования на 24% по сравнению с исходным ABS пластиком, без изменения динамической вязкости расплава.

Для объяснения данных результатов были проведены исследования теплопроводности изделий методом вспышки на приборе DXF-200 (США). Было установлено, что введение МГ позволило получить рост теплопроводности на 37% при 25°C по сравнению с изделиями из исходного ABS пластика.

На основе полученных данных, было выдвинуто предположение, что снижение температуры стеклования при введении МГ может быть обусловлено более быстрым и равномерным распределением тепла в композите.

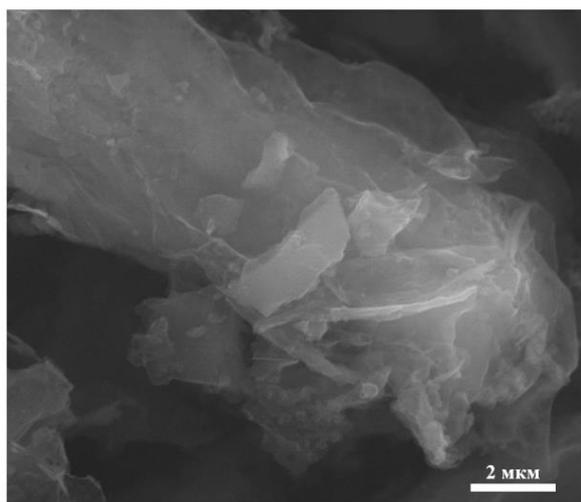
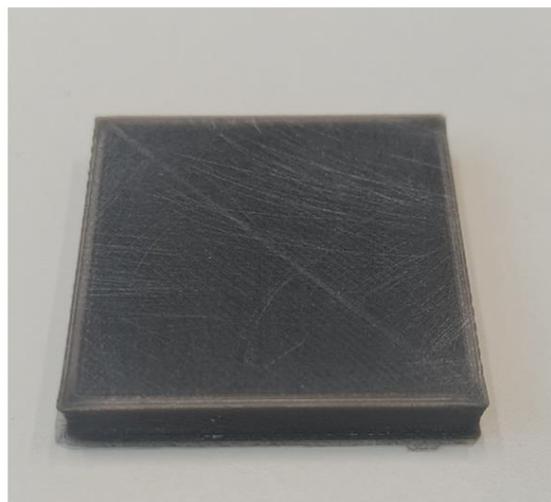
**а****б**

Рис. 1. Электронное изображение МГ (а); внешний вид изделия из композита на основе ABS с 1 масс. % МГ (б).

Работы выполнены при поддержке, гранта РФФ № 23-79-10254.

1. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. // Nanomaterials. 2022. V. 12. №4. P. 657.
2. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.A., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. Nanomaterials. 2022. V. 12. №5. P. 883.

МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ УРАВНЕНИЙ ВЯЗКОУПРУГОГО ТИПА ДЛЯ НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИН

Гамлицкий Ю.А.

РТУ МИРЭА МИТХТ, Москва

ООО НПКЦ ВЕСКОМ, Москва

gamlit48@mail.ru

В докладе рассмотрены методы построения определяющих (конститутивных) уравнений упругого и вязкоупругого типа для эластомеров, наполненных активным наполнителем (технические резины). Такие уравнения нужны для их использования при расчётах напряжённо-деформированного состояния (НДС) в резинотехнических изделиях (РТИ) и шинах методом конечных элементов (МКЭ). В резине энергия упругого деформирования составляет ~ 90% от полной энергии деформации, ~10% переходит в тепло. Обычно используемые уравнения для описания упругой составляющей (потенциалы Ривлина; Муни-Ривлина; Бартенева-Хазановича; Черных; Исихары; Йоха, и др.) обладают недостатками: 1) не учитывают существенную деформационную нелинейность при конечных деформациях (эффект Пейна [1]), и 2) константы этих уравнений определяются из экспериментов, проводимых только в простом НДС (одноосное растяжение-сжатие; чистый и простой сдвиги). Эти недостатки не позволяют с требуемой точностью определять параметры потенциалов в сложном НДС (сложным называют НДС, когда две главные деформации имеют независимые значения, а третья определяется из условия несжимаемости резины). Для решения упругой задачи нами предложен новый способ построения определяющих уравнений, основанный на математическом описании нелинейной зависимости дифференциального модуля от деформации, следующей из эффекта Пейна [2, 3]. Плотность энергии деформации получается двукратным интегрированием этой зависимости. Эксперименты предлагается проводить на специальном приспособлении (рамка), которое устанавливается на стандартную разрывную машину. Рамка позволяет реализовать произвольное сложное НДС. Большой объём экспериментов показал, что предложенные нами виды упругих потенциалов (определяющие уравнения) многократно превосходят известные потенциалы по точности воспроизведения эксперимента в сложном НДС.

Для описания вязкоупругого поведения известен интегральный подход [4, 5], который из-за сложности уравнений с многократным интегрированием не находит практического применения. В предлагаемом нами методе на первом этапе используются уравнения линейной вязкоупругости [6,7]. Особенностью предлагаемого метода описания вязкоупругих свойств является то, что в процессе эксперимента

происходит не только деформирование по главным осям, но и повороты главных осей. С учётом того, что диссипация существенно зависит от траектории движения в пространстве переменных, интегрирование уравнений движения предлагается проводить не по каждой переменной по очереди, а по некоторой «гипотенузе» изменения главных деформаций и главных направлений. Данное уточнение существенно для использования предлагаемой расчётно-экспериментальной методологии при расчётах НДС РТИ и шин с помощью МКЭ. Эксперименты для описания вязкоупругих свойств также проводятся с использованием рамки. Скорости деформирования образцов изменяются от 1 до 1000 мм/мин.

Описанные методы применены для описания НДС в резинокордных слоях РТИ и шин. Предложен резинокордный образец [8], в котором между нитями корда реализуется то НДС, которое возникает в изделии в процессе эксплуатации. Построенные по результатам усталостных испытаний кривые Веллера с высокой точностью воспроизводят поведение в эксплуатации. Но подробное изложение теории и результатов испытаний резинокордных образцов выходит за рамки данного доклада.

1. Усиление эластомеров. Сб. статей под ред. Дж. Крауса - М., Химия, 1968 - 484 с.
2. Механика армированных пластиков и резинокордных композитов: монография / Каблов В.Ф., Гамлицкий Ю.А., Тышкевич В.Н. – ВПИ (филиал) ВолгГТУ, Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2014 – 348 с.
3. Физика и механика армированных пластиков и резинокордных композитов: монография / В.Ф. Каблов, Ю.А. Гамлицкий, В.Н. Тышкевич; ВПИ ВолгГТУ – Волгоград, 2020 – 472 с.
4. Ильюшин А.А., Победря Б.Е. Основы математической теории термовязкоупругости. М.: Наука, 1970. 280 с.
5. Адамов А.А., Матвеев В.П., Труфанов Н.А., Шардаков И.Н. Методы прикладной вязкоупругости. – ИМСС УрО РАН, 2003 г., 412 с.
6. Френкель Я.И., Образцов Ю.Н. ЖЭТФ, 1939, т. 9, с. 1081
7. Zener C. Elasticity and Anelasticity of Metals. Chicago, University Press, 1947
8. Гамлицкий Ю.А., Мудрук В.И., Веселов И.В. Образец для лабораторных испытаний резинокордных композитов, позволяющий воспроизводить реальные условия нагружения // Каучук и резина. 2022. Т. 81. № 3. С. 114-117

РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ

Горбунова И.Ю. *, Онучин Д.В., Никитина К.М., Полунин С.В., Кербер М.Л.

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

*giy161@yandex.ru

Эпоксидные и эпоксиаминные олигомеры в настоящее время широко используют в различных областях техники в связи с высокой адгезией к различным субстратам, механической прочностью, химической стойкостью, способностью отверждаться без выделения побочных веществ и с малой усадкой.

Современная промышленность требует разнообразных эпоксиаминных материалов, большую часть которых представляют системы высокотемпературного отверждения, тогда как значительная группа эпоксиаминных материалов может быть получена отверждением без нагревания. Однако полимеры на основе немодифицированных эпоксидных олигомеров, отвержденных при невысоких температурах, зачастую обладают низкими и нестабильными эксплуатационными характеристиками.

Одним из путей устранения подобных недостатков является структурная модификация, в частности добавками совместимых олигомеров с более высокой функциональностью, встраивающимися в формирующуюся при отверждении сетчатую структуру.

Процесс отверждения исследовали методами ротационной и осцилляционной реометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа.

Данные исследования выявили влияние модификатора на изотермический процесс отверждения эпоксиаминного связующего с помощью модельного и изоконверсионного подхода.

Проведенный выборочный ряд экспериментов по определению степени превращения через температуру стеклования по уравнению Ди Бенедитто обнаружил важные особенности стеклования систем в процессе отверждения. Был сделан вывод, что использование температуры стеклования в качестве критерия оценки степени превращения представляется более точным, ввиду того что незначительное тепло, которое выделяется на конечных этапах отверждения прибор ДСК не фиксирует, однако температура стеклования все равно продолжает расти, что приводит к немного завышенным значениям степени превращения, рассчитанным по данным ДСК.

РЕОЛОГИЯ АСФАЛЬТОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Гордеева И.В., Горбатова В.Н., Дударева Т.В., Красоткина И.А.*

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва

*vadnik29@mail.ru

В асфальтобетонных смесях битум и поверхность раздела «битум – минеральные компоненты» можно рассматривать как самое слабое звено в отношении прочности и долговечности. Наибольшая поверхность раздела формируется асфальтовым вяжущем (АВ) – компоненте асфальтобетонной смеси, состоящем из матричной фазы битума и мелкодисперсного наполнителя (меньше 75 мкм) с массовым соотношением битум: наполнитель от 0,8 до 1,2. Межфазное взаимодействие (МВ) между частицами наполнителя и битумом приводит к образованию на поверхности наполнителя структурированного слоя битума с особым групповым составом, свойства которого оказывают существенное влияние на реологию АВ [1]. Для оценки МВ в настоящее время широко используется параметр $K-B-G^*$ – отношение эффективной объемной доли наполнителя ($\varphi_{эфф}$ – наполнитель вместе с адсорбированным слоем) к объемной доле наполнителя (φ), характеризующий физико-химическое взаимодействие между наполнителем и битумом [2].

Определение параметра $K-B-G^*$ основано на двухфазной модели композиционного материала Palierne (1):

$$K-B-G^* = \frac{(G_c^*/G_m^*)-1}{(1.5+G_c^*/G_m^*)\times\varphi} \quad (1),$$

где G_c^* и G_m^* значения комплексного модуля для асфальтового вяжущего и матрицы (битумного вяжущего) в зависимости от частоты.

Толщину адсорбированного слоя (d) определяют по формуле (2) с учетом удельной плотности (ρ) и удельной площади поверхности (S) наполнителя:

$$d = (\varphi_{эфф} - \varphi) / (\varphi \cdot \rho \cdot S) \quad (2).$$

В последние несколько лет авторами были проведены исследования межфазного взаимодействия в АВ, приготовленных на основе битумов с различным групповым химическим составом и наполнителей различной природы, в зависимости от старения, температуры и частоты испытаний. Также было оценено влияние модификаторов различной природы и амфотерной адгезионной добавки. Исследования МВ выполняли в температурном диапазоне $-10 \div 30^\circ\text{C}$, когда основное разрушение дорожного покрытия происходит за счет усталостного растрескивания при повторяющихся циклических нагрузках. Полученные результаты были сопоставлены с результатами усталостных

испытаний по методу линейной амплитудной развертки (LAS тест), выполненных в том же температурном интервале

При построении обобщенных кривых ($G^*(\alpha_T \omega)$) и графиков Van Gurp-Palmen ($G^*(\delta)$) было отмечено, что в области температур выше 10°C наблюдается нарушение принципа температурно-временной суперпозиции (TTS) и для исследованных битумов, и для АВ. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии позволяют связать это явление с процессом кристаллизации n-алканов (парафинов) в матрице битума. Показано, что при соблюдении TTS К-В- G^* уменьшается при понижении температуры и частоты. Отмечена корреляция МВ с содержанием асфальтенов и величиной коллоидного индекса. Значения d для АВ с наполнителями различной природы достаточно близки, а введение адгезионной добавки приводит к его незначительному увеличению для АВ с наполнителем карбонатной природы и резко увеличивает (в 3-4 раза) для АВ с порошком некарбонатной природы.

Показано, что модификация порошковыми эластомерными материалами (ПЭМ), полученными на основе резиновой крошки изношенных шин методом высокотемпературного сдвигового измельчения [3], приводит к существенному увеличению d . Можно сделать вывод об активном участии распавшихся в горячем битуме резиновых частиц в формировании адсорбированного слоя, на толщину которого влияет последовательность введения модификатора и наполнителя. Модификация стирол-бутадиен-стирольным термоэластопластом приводит только к уменьшению зависимости d от температуры и частоты.

Отмечена определенная корреляция между усталостными параметрами, основанными на скорости нарастания повреждений при циклической нагрузке (определяемых из кривых $\tau(\gamma)$ в LAS тесте) и толщиной адсорбированного слоя в АВ.

Работа выполнена в рамках Госзадания ФИЦ ХФ РАН: тема № 122040400099-5.

1. Королев И. В. “Модель строения битумной пленки на минеральных зернах в асфальтобетоне”, Изв. Вуз-ов. Строительство и архитектура. 1981. 8. С. 63–67.
2. G. Liu, Y. Jia, Y. Pan, T. Yang, Y. Zhao, J. Zhang. Quantitative comparison of evaluation indices for asphalt–filler interaction ability within filler critical volume fraction. Road Mater. Pavement Design. 2020. 21 (4), P. 906–926.
3. Nikol'skii, V.; et all. Mechanism of multi-stage degradation in hot bitumen of micronized Elastomeric Powder Modifiers from worn-out tire's rubber. Polymers. 2022. 14 (19), P. 4112.

**РОЛЬ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ВОДЫ В ГЕЛЕОБРАЗОВАНИИ
РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ:
РЕОЛОГИЯ, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ**

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

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

*gerasimenko11507@yandex.ru

Полиакрилонитрил (ПАН) – промышленно значимый полимер, из которого получают шерстеподобные волокна для текстильной промышленности и высокопрочные углеродные волокна, необходимые для авиакосмической отрасли. Температура плавления ПАН выше, чем температура деструкции, поэтому его перерабатывают в волокна исключительно через растворы. ПАН хорошо растворяется в апротонных растворителях. Одним из наиболее перспективных растворителей для ПАН является диметилсульфоксид (ДМСО), характеризующийся высокой гигроскопичностью. Когда в растворах ПАН в ДМСО присутствует вода, которая в данной системе выполняет роль осадителя, это способствует образованию геля. Поэтому целью данной работы является изучение влияния различных параметров: температуры, концентрации полимера и состава растворителя на механизм и кинетику процесса гелеобразования.

В качестве объекта исследования был выбран промышленный сополимер полиакрилонитрила и серия растворителей на основе ДМСО с различным содержанием воды. Сродство полимера с выбранными комплексными растворителями было оценено с помощью расчета параметра сродства (RED) по методу Хансена и определения характеристической вязкости и константы Хаггинса с помощью вискозиметрии разбавленных растворов. Полученные закономерности были подтверждены методом ротационной реометрии растворов в широком диапазоне концентраций.

Детальное изучение реологии растворов при различных температурах в широком диапазоне концентраций полимера и воды позволило построить трехкомпонентную диаграмму реологического состояния, на которой отражены области растворов, термообратимых и необратимых гелей, а также суспензий.

Для изучения процесса гелеобразования были выбраны системы с различной концентрацией ПАН и воды, что позволило рассмотреть эволюцию их реологических свойств во времени. Кинетика гелеобразования текучих сред обычно состоит из двух стадий – периода индукции, за которым следует быстрое увеличение вязкости и предела текучести до точки гелеобразования, которая, согласно Х.Х. Винтеру [1], определяется как состояние, при котором модуль накопления постоянен и равен модулю потерь в широком диапазоне частот. Согласно данной методике, были

определены температуры образования геля из раствора ПАН. Изучение кинетики гелеобразования позволило оценить влияние содержания воды на изменение предела текучести при образовании геля.

В ходе работы был определен ключевой параметр, определяющий гелеобразование растворов ПАН: отношение концентрации неассоциированного растворителя, сольватирующего ПАН, к концентрации $-C\equiv N$ звеньев.

Полученные результаты способствуют улучшению понимания физико-химических процессов образования геля в растворах ПАН, и могут быть применены для модернизации технологий формования волокон для стабилизации процесса и внедрения новых методов.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФ № 20-19-00194.

1. Winter H.H. // Polym. Eng. Sci. 1987. Vol. 27 (22). P. 1698-1702.

РАСТВОРЫ ПАН В 4-МЕТИЛМОРФОЛИН 4-ОКСИДЕ. ЧАСТЬ 1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОГО РЕЖИМА РАСТВОРЕНИЯ ПАН В NMMO НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА

Голубев Я.В. *, Виноградов М.И.

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

* ya_golubev@ips.ac.ru

С каждым годом полиакрилонитрил (ПАН) становится все более востребованным полимером, в особенности из-за уникального химического строения, позволяющего получать высокопрочные углеродные волокна. Получение волокон из сополимеров ПАН, содержащих эфирные и кислотные группы (метилметакрилат, акриловую и итаконовую кислоты) через растворы в 4-метилморфолин-4-оксиде (NMMO) \cdot xH₂O, в отличие от классических способов переработки через растворы в ДМФ, ДМСО, роданидах, позволяет получать объекты, близкие по своим термическим свойствам к термоокисленному ПАН. Это достигается путем варьирования условий температурно-временной обработки как в процессе растворения полимера в NMMO, так и последующего формования волокна.

В силу многофакторности химических превращений ПАН в растворе NMMO, получение объекта с контролируемыми свойствами в настоящее время является нетривиальной задачей из-за отсутствия комплекса необходимых систематических знаний для обеспечения полного контроля над процессом переработки ПАН через растворы в NMMO. Таким образом, целью данной работы являлось изучение влияния температурно-временного режима растворения ПАН в NMMO и переработки раствора в волокна на их свойства методами ротационной реометрии, термического и термомеханического анализа.

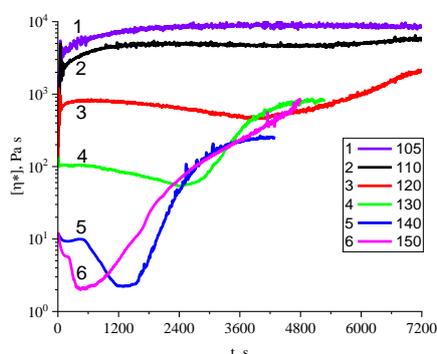


Рис. 1. Эволюция комплексной вязкости 30%-ных растворов ПАН в NMMO во времени при различных температурах.

На рис. 1 приведены данные исследования кинетики изменения комплексной вязкости 30 %-ного раствора ПАН в NMMO, выдержанного в рабочем узле реометра при различных температурах. Обнаружено, что выше критической температуры 110-

120⁰С вязкость после некоторого индукционного периода вначале снижается, а затем возрастает, что указывает на структурные изменения полимера при нагреве. Повышение температуры приводит к существенной интенсификации процесса.

Для изучения термических свойств сополимеры ПАН, отличающиеся сополимерным составом и молекулярной массой (ПАН1: – сополимер акрилонитрила (93,9%), метилакрилата (5,8%) и серосодержащего мономера (0,3%) с $M_w = 94600$ г/моль и ПАН2: тройной сополимер акрилонитрила (90%), метилакрилата (7%) и акриловой кислоты (3%) с $M_w = 242300$ г/моль) растворяли в NMMO и выдерживали в различных температурно-временных режимах. Для анализа полимера, прошедшего температурную обработку в растворе, раствор осаждали в воду с получением пленки, отмывали и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) показано снижение M_n и M_w , а также индекса полидисперсности M_w/M_n при увеличении интенсивности обработки. В растворе NMMO происходит деструкция ПАН, причем ее скорость зависит от наличия в ПАН акриловой кислоты.

Изучена способность к окислительной стабилизации после обработки различных сополимеров ПАН в NMMO. Растворение ПАН, не содержащего акриловую кислоту, в NMMO приводит к протеканию процессов циклизации, сокращая тем самым время необходимое для проведения окислительной термостабилизации волокон. Несмотря на уменьшение экзотермического эффекта, отвечающего внутримолекулярной циклизации, и его сдвиг в область более низких температур, проведение стабилизации в инертной атмосфере не рационально, так как ее продолжительность существенно выше по сравнению со стабилизацией на воздухе. Улучшение характеристик сополимеров акрилонитрила после обработки NMMO, непригодных для получения из растворов ДМСО волокон - прекурсоров УВ, позволяет существенно расширить разнообразие составов ПАН, пригодных к термоокислительной стабилизации. Показана важность выбора температурно-временного «окна» в растворе как для существенного улучшения окислительной термостабилизации, так и последующей карбонизации с получением качественных УВ.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН.

РАСТВОРЫ ПАН В 4-МЕТИЛМОРФОЛИН 4-ОКСИДЕ. ЧАСТЬ 2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ПАН В NMMO НА ЕГО РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Голубев Я.В.* , Кузин М.С.

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

* ya_golubev@ips.ac.ru

4-метилморфолин 4-оксид (NMMO) существует в виде кристаллогидратов с водой и отличается высокой гигроскопичностью. Увеличение доли воды способствует как снижению температуры плавления NMMO, так и растворяющей способности к полимеру. Поэтому крайне важно не превысить критическое содержание воды в системе [1], при котором часть полимера перестает растворяться. При лабораторном получении растворов ПАН, в связи с поглощением NMMO избыточного количества воды, для полного растворения полимера в систему вводят дополнительное количество более высокоплавкого NMMO, тем самым незначительно разбавляя получаемый раствор. При небольшом (до 5%) изменении концентрации ПАН в NMMO было отмечено существенное изменение поведения системы при формовании. Таким образом, целью данной работы является изучение свойств ПАН, растворенному в NMMO в одинаковом температурно-временном режиме, но с различным соотношением ПАН/NMMO.

Для изучения влияния концентрации ПАН в NMMO, была разработана методика оценки его свойств, заключающаяся в приготовлении растворов ПАН с различными концентрациями и последующей выдержки при постоянной температуре, отмывкой, перерастворением в ДМСО, где свойства полимера стабильны во времени и исследовании реологических свойств растворов с одинаковой концентрацией в ДМСО (10%).

Струи раствора осаждали в воду и полученные экструдаты отмывали и высушивали. Полученные образцы использовали для дальнейших исследований. Методом ИК-спектроскопии доказано влияние глубины химического превращения полимера от концентрации в NMMO. Методом синхронного термического анализа установлено влияние концентрации ПАН в NMMO на величину теплового эффекта при термообработке выделенного из раствора ПАН в инертной атмосфере: для образца из наименее концентрированного раствора он более чем на 10% выше/ниже по сравнению с исходным полимером. Для изучения влияния NMMO-обработки на вязкостные характеристики ПАН были приготовлены 10%-ные растворы в ДМСО и измерена их вязкость (рис. 1А). Обнаружено, что вязкость раствора ПАН, обработанного в NMMO в соотношении 1:9, в 150 раз ниже раствора исходного полимера. Такой характер

изменения свойств может быть связан с изменением молекулярной массы сополимера ПАН, что подтверждается результатами гель-проникающей хроматографии. Обнаружено изменение M_n и M_w , а также соотношение M_w/M_n в образцах ПАН, подвергшихся обработке в NMMO.

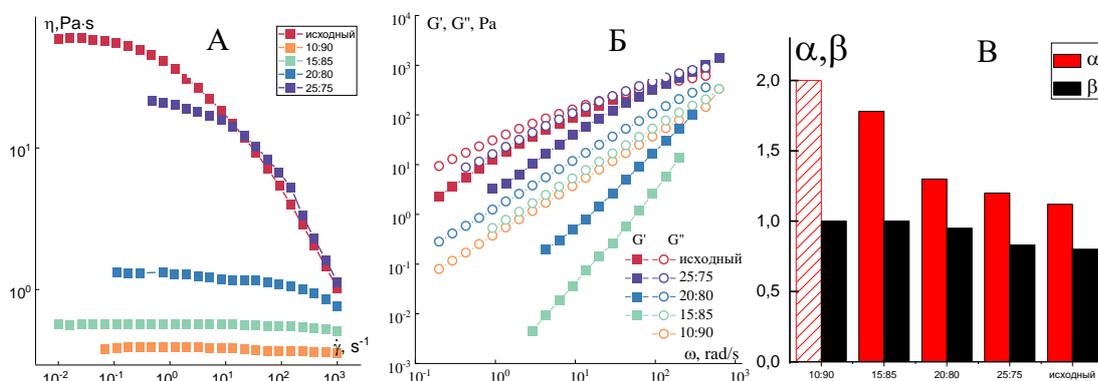


Рис. 1. Кривые течения (А), частотные зависимости динамических модулей (Б) 10%-ных растворов ПАН в ДМСО, полученных после предварительного растворения в NMMO с разными концентрациями ПАН (от 10 до 25%); показателей степени частотных зависимостей модуля упругости ($G' \sim \omega^\alpha$) и модуля потерь ($G'' \sim \omega^\beta$) от частоты в терминальной зоне (В).

Для изучения вязкоупругих свойств полимерных растворов были проведены измерения в условиях осциляционного течения в режиме линейной вязкоупругости. Результаты представлены на рис. 1Б. При уменьшении концентрации ПАН при обработке в NMMO происходит значительное снижение G' и G'' , сопровождаемое увеличением угла наклона зависимости $G \sim \omega^\alpha$ в логарифмических масштабах (Рис. 1В)

Показано, что концентрация ПАН в NMMO является одним из важнейших параметров для контроля химического превращения растворяемого полимера.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

1. Palchikova, E.E., Makarov, I.S., Mironova, M.V. et al. Phase Transformations in a PAN–N-Methylmorpholine–N-Oxide–Water System. *Colloid J* 84, 730–740 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1061933X22700120>

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИВОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Громин С.А.^{2*}, Люсова Л.Р.², Власова А.В.^{1*}, Антонов С.В.¹

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

²*Российский технологический университет «МИРЭА», Москва*

**victorantip9@gmail.com, kostyuk@ips.ac.ru*

Традиционно чувствительные к давлению адгезивы наносятся на поверхность субстрата из растворов полимеров в легколетучих органических растворителях. Однако спрос на недорогие и экологически чистые адгезивы привел к росту использования липких лент из термоплавких полимеров. Приготовление композиций методом расплава без растворителей является значительным преимуществом, поскольку это снижает материальные и энергетические затраты и сокращает время производства за счет исключения этапов сушки. Кроме того, изготовление расплавленным методом липких лент устраняет также вредные выбросы растворителей. Но, несмотря на то, что этот метод приводит к значительной экономии затрат, упрощению процесса и снижению загрязнения воздуха, ему присущи некоторые трудности в области регулирования вязкости, что может сказаться на адгезионных характеристиках. Целью работы является изучение влияния способа изготовления композиций для липкого слоя на реологические и адгезионные свойства чувствительных к давлению адгезивов на основе полиизобутилена.

В качестве чувствительных к давлению адгезивов была использована композиция на основе полиизобутилена, представляющую собой смесь трех отечественных марок полиизобутилена: П-85, П-50 и П-10 с разной молекулярной массой. В качестве растворителя использовали толуол.

С помощью двухроторного смесителя Naake Polydrive были изготовлены следующие смесевые композиции, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Состав смесевых композиций на основе трех марок полиизобутилена разной молекулярной массы

Состав, №	П-85, масс.%	П-50, масс.%	П-10, масс.%
1	94	5	1
2	85	12	3
3	73	17	10

Впоследствии из данных смесевых композиций были изготовлены плёнки толщиной 200 ± 10 мкм расплавленным способом с помощью ламинатора HLCL-1000 и растворным способом (10% раствор смесевых композиций в толуоле). Адгезионные характеристики исследовали следующими методами: измерение прочности при

отслаивании под углом 90° при скорости отслаивания равной 300мм/мин (Peel 90°), определение липкости по методу зондирования липкости (Probe tack) и измерение сопротивления статическому сдвигу по методу Shear bank. Было показано, что для пленок, приготовленных расплавленным методом, адгезионные характеристики оказались лучше, для пленок, полученных растворным методом, даже несмотря на повышение вязкости смеси. Кроме того, была обнаружена тенденция к улучшению адгезионных свойств смесевых композиций с ростом доли высокомолекулярных марок.

Также в данной работе были проведены исследования влияния введения в 10% растворы смесевых композиций в толуоле термодинамически несовместимого растворителя с полиизобутиленом – ацетона на выходные характеристики плёнок, полученных из данных растворов. Показано, что термодинамически несовместимый растворитель (осадитель) негативно повлиял на результаты определения липкости по методу Probe tack, но положительно - на результаты измерений сопротивлению статическому сдвигу и при отслаивании под углом 90° .

Работа выполнена в рамках государственного задания ИИХС РАН.

НЕЛИНЕЙНАЯ МОДЕЛЬ СДВИГОВОГО ТЕЧЕНИЯ ТИКСОТРОПНЫХ СРЕД. ИНТЕГРАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ, КРИВЫЕ ТЕЧЕНИЯ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Гулин В.В.^{1,2*}, Хохлов А.В.^{1,2}

¹*НИИ механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

²*Институт естественных наук СВФУ имени М.К. Аммосова, Якутск*

kornet104@gmail.com, andrey-khokhlov@ya.ru

Сформулировано и исследовано нелинейное структурно-реологическое определяющее соотношение (ОС) типа Максвелла для описания сдвигового деформирования полимеров в вязкотекучем состоянии и в виде вязкоупругих расплавов, растворов и эмульсий (тиксотропных вязкоупругих жидкостей), учитывающее взаимосвязанные влияние кинетики образования и разрушения межмолекулярных связей и ассоциатов макромолекул на вязкость и модуль сдвига и влияние процесса деформирования на эту кинетику. В кинетическое уравнение для степени структурированности заложено, что рост напряжения сдвига ускоряет разрушение структуры, т.е. убывание структурированности (и вязкости и модуля сдвига вместе с ней). В одноосном случае ОС управляется шестью материальными параметрами и одной материальной функцией. ОС сведено к системе двух нелинейных автономных дифференциальных уравнений для напряжения и степени структурированности, доказаны существование, единственность и устойчивость точки равновесия этой системы. При произвольных материальных параметрах и функции, управляющих ОС, аналитически изучен фазовый портрет в окрестности точки равновесия. Доказано, что точка равновесия всегда устойчива и возможны только три случая: точка равновесия – устойчивый узел или вырожденный узел, или устойчивый фокус. Найдены критерии реализации каждого из случаев в виде явных ограничений на материальную функцию, параметры модели и скорость сдвига.

Выведены уравнения кривой течения и семейства диаграмм деформирования с постоянной скоростью, порождаемых ОС, доказано, что ОС приводит к возрастающей зависимости равновесного напряжения от скорости сдвига и к убывающей кривой вязкости, отражающим типичные свойства кривых течения псевдопластических сред. Исследованы характер зависимости кривых деформирования от деформации сдвига (монотонность, выпуклость, мгновенный модуль, эволюция касательного модуля), от скорости сдвига и начальной структурированности и от материальных параметров и функции ОС (в частности, параметров, управляющих влиянием структурированности на вязкость и модуль сдвига и влиянием напряжения на скорость разрушения структуры). Доказано, что кривые деформирования могут быть как возрастающими, так и иметь участки убывания, напоминающие «зуб текучести», и затухающие осцилляции,

что все кривые деформирования имеют горизонтальные асимптоты (напряжение установившегося течения), монотонно зависящие от скорости сдвига, и напряжение течения строго возрастает с ростом скорости, что их мгновенный модуль сдвига, наоборот, зависит от начальной структурированности, но не зависит от скорости. Установлено, что семейство кривых деформирования не обязано быть возрастающим ни по начальной структурированности, ни по скорости сдвига: в некотором диапазоне скоростей сдвига, в котором положение равновесия является «зрелым» фокусом и наблюдаются выраженные осцилляции кривых деформирования, возможно переплетение кривых деформирования с разными скоростями сдвига. Разнообразие типов поведения структурированности во времени (в частности, обнаруженное резкое обрушение структуры при достижении критических величин напряжения) порождает ряд необычных эффектов (свойств) по сравнению с типичными кривыми деформирования структурно стабильных материалов. В результате проведенного анализа установлена способность ОС описывать поведение не только жидкообразных, но и твердообразных (густеющих, твердеющих, затвердевших) тиксотропных вязкоупругопластичных сред.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № FSRG-2024-0004

1. Столин А.М., Хохлов А.В. Нелинейная модель сдвигового течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающая эволюцию структуры, и ее анализ // Вестник Моск. ун-та. Сер. 1: Математика. Механика. 2022, № 5. С. 31-39.
2. Хохлов А.В. Точка равновесия и фазовый портрет модели течения тиксотропных сред, учитывающей эволюцию структуры // Вестник Моск. ун-та. Сер. 1: Математика. Механика. 2023, №4. С.30-39. DOI: 10.55959/MSU0579-9368-1-64-4-5.
3. Хохлов А.В., Гулин В.В. Анализ свойств нелинейной модели сдвигового течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающей взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования // Физическая мезомеханика. 2023. Т. 26, № 4. С. 41-63 DOI: [10.55652/1683-805X_2023_26_4_41](https://doi.org/10.55652/1683-805X_2023_26_4_41)
4. Хохлов А.В., Гулин В.В. Кривые течения и деформирования нелинейной модели сдвигового течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающей эволюцию структуры // Вестник ПНИПУ. Механика. 2024, №1. С. 112-143. DOI: 10.15593/perm.mech/2024.1.10
5. Khokhlov A.V., Gulin V.V. Families of stress-strain, relaxation, and creep curves generated by a nonlinear model for thixotropic viscoelastic-plastic media accounting for

structure evolution. Part 2. Relaxation and stress-strain curves // Mech. Compos. Mater. 2024, Vol. 60, no 2. Pp.259-278. DOI: 10.1007/s11029-024-10197-z

6. Хохлов А.В., Гулин В.В. Влияние эволюции структуры и уровня нагрузки на свойства кривых ползучести и восстановления, порождаемых нелинейной моделью деформирования тиксотропных вязкоупругопластичных сред // Физическая мезомеханика. 2024, Т.27, №5

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕОЛОГИИ В РАЗРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ПРОИЗВОДСТВЕННОМ КОНТРОЛЕ

Гусева М.А.

НИИ «Курчатовский институт» - ВИАМ, Москва

admin@viam.ru

Разработка и рациональный выбор полимерной композиции для использования в качестве связующего при получении полимерного композиционного материала (ПКМ) определяется комплексом физико-химических и структурно-механических свойств, а также условиями ее переработки. Компонентный состав композиции, зависимость вязкоупругих характеристик от температуры и механических свойств в составе ПКМ определяют возможность ее дальнейшего использования. Последующая реализация процесса изготовления ПКМ требует более детального знания особенностей реологического поведения материала с учетом формирования и управления новой фазово-неоднородной структурой в технологических условиях.

В докладе основной акцент сделан на практические аспекты использования реологических методов исследования и оборудования различных производителей для решения задач разработки, оптимизации состава полимерных связующих для производства ПКМ, производственного контроля исходных и готовых материалов. Показаны возможности ротационной и осцилляционной реометрии при решении задач выбора технологических условий переработки полимерного связующего в процессе получения препрегов и их отверждения, оценки стабильности свойств материалов при хранении и переработки ПКМ на основе кристаллизующихся термопластичных полимеров. Представлены результаты исследования процессов структурообразования в многокомпонентных терморезактивных системах, влияние геометрии измерительного узла реометра и сравнение полученных результатов при отверждении и изучении жизнеспособности терморезактивных полимерных композиций.

1. М.А. Гусева, Л.А. Прокопова, М.А. Хасков. Определение температур плавления твердых полимеров реологическим методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т.87. №7. С.38-43.
2. М.А. Гусева. А.П. Петрова. Возможности реологии при исследовании связующих для ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2021. № 7. С. 38-45. - Polymer Science, Series D, V.15, №4, 2022, pp. 709-714 (переводная копия).
3. Гусева М.А., Ибрагимов З.Д. Выбор отверждающей системы при разработке эпоксидных композиций с энергоэффективным режимом отверждения // Труды ВИАМ. 2024. №3(133). С. 52.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Давидьянц Н.Г.*, Горбунова И.Ю., Кравченко Т.П.

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

**nekit199dav@gmail.com*

Ввиду чрезмерного накопления полимерных отходов, их переработка не теряет свою актуальность. Большая часть пластиковых отходов состоит из смесей полимеров, в результате чего после их переработки образуются промышленные смеси из двух или более видов полимеров. Основная проблема, которая может возникнуть при работе со смесями вторичных полимеров – сложность их переработки состоит в изменении реологических характеристик. Также стоит отметить, что большинство полимерных смесей являются несовместимыми: они обладают низкой межфазной адгезией между компонентами смеси, что выражается в повышенной вязкости получаемых смесей [1]. Для улучшения ряда свойств таких смесей необходимо добиться их совместимости путем модификации данных смесей добавками компатибилизаторов, которые обеспечивают усиление межфазного взаимодействия и улучшение адгезии.

В работе изучены реологические характеристики смеси вторичного полистирола и вторичного полиэтилена высокой плотности (ПСвт/ПЭвт), а также использование в данной смеси компатибилизатора – малеинизированного стирол-этилен-бутилен-стирольного термоэластопласта (МСЭБС).

Смесь вторичного полистирола марки 30FEB ПАО «Нижекамскнефтехим», вторичного полиэтилена высокой плотности ПНД 277-73 компании ООО «Ставролен» и/или малеинизированного СЭБС Globalprene 9901 компании Lee Chang Yung Chemical Industry Corp. (Китай) перемешивали с последующей экструзией на двухшнековом экструдере при 230°C. Была получена смесь ПСвт/ПЭвт с соотношением полимеров 50/50 масс.%, в которую вводили от 2,5 до 10 масс.% компатибилизатора.

Кривые течения полученных композиций строили с применением капиллярного вискозиметра ИИРТ-М при температуре 200°C. По полученным данным также были построены зависимости вязкости композиций от обратной температуры, с помощью которых определяли значения энергии активации вязкого течения композиций. Энергия активации показывает чувствительность вязкости расплава к колебаниям температуры и позволяет более точно регулировать температуры в процессе переработки.

На рисунке 1 представлены кривые течения компатибилизированных смесей.

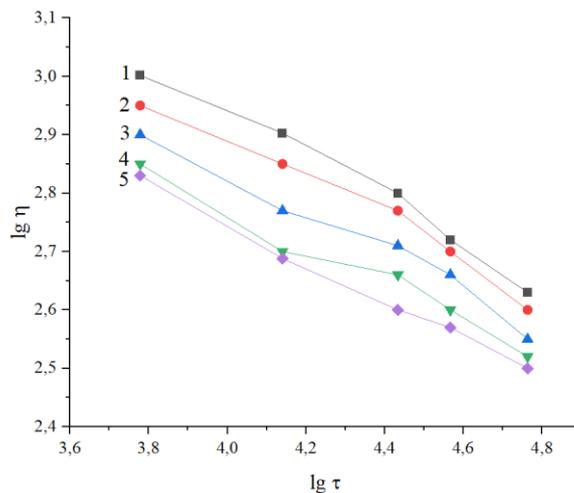


Рис. 1 Логарифмическая зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига композиций: 1 – ПСвт/ПЭвт 50/50; 2 – ПСвт/ПЭвт/мСЭБС 50/50/2,5; 3 – ПСвт/ПЭвт/мСЭБС 50/50/5; 4 – ПСвт/ПЭвт/мСЭБС 50/50/7,5; 5 – ПСвт/ПЭвт/мСЭБС 50/50/10

Из графика видно, что введение мСЭБС смещает кривые течения в область меньших напряжений сдвига, очевидно, вследствие увеличения подвижности на границе «полимер-компатибилизатор-полимер». При этом наблюдается снижение вязкости смеси ПСвт/ПЭвт 50/50, особенно при содержании мСЭБС 10 масс.%, а значение логарифма вязкости снижается с 2,8 до 2,5 Па·с, что свидетельствует о повышении текучести композиций.

Таблица 1. Значения энергии активации полученных композиций

Композиция	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль
ПСвт/ПЭвт 50/50	15
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС 50/50/2,5	10
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС 50/50/5	11
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС 50/50/7,5	12
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС 50/50/10	11

Значение энергии активации полимерной смеси при введении компатибилизатора снижается с 15 до 10-12 кДж/моль, что, вероятно, достигается за счет повышения совместимости изначально несовместимой пары полимеров при введении мСЭБС. Наименьшее значение энергии активации наблюдается при добавлении всего 2,5 масс.% мСЭБС, а при дальнейшем увеличении содержания компатибилизатора значения энергии активации практически не меняются, что говорит о стабильности потока расплава и повышении текучести композиций. Полученные данные позволяют прогнозировать поведение смеси вторичных термопластов при их переработке.

1. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Теоретические основы и механизмы совмещения полимеров // Пластические массы. – 2023. – № 5-6. – С. 8-11. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-8-11

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ПОРИСТЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛА (ПНБИ-О)

Дарьин Л.А.*, Варфоломеева Л.А., Ващенко А.Ф.

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

*[*lev.darin30@gmail.com](mailto:lev.darin30@gmail.com)*

Полинафтоиленбензимидазол (ПНБИ-О) относится к семейству полигетероариленов, является неплавким полимером, растворяется в концентрированных серной и полифосфорной кислотах. Существует новая технология получения ПНБИ-О через стадию переработки полимера-прекурсора полиаминонафтоиленимида-О (ПАНИ-О), растворимого в органических растворителях [1]. Волокна из ПНБИ-О могут быть использованы в жёстких эксплуатационных условиях с высокими температурами. Полые волокна из ПНБИ-О благодаря своим свойствам [2] могут быть использованы в технологиях мембранного разделения.

В настоящей работе для придания полым ПНБИ-О волокнам пористой морфологии, разработана новая технология формования вспененных полых ПАНИ-О волокон с их дальнейшей термообработкой и получением пористых ПНБИ-О полволоконных мембран.

Увеличить количество пор позволяет введение в прядильный раствор ПАНИ-О порообразователя - гидрокарбоната натрия. Для растворов ПАНИ-О, содержащих частицы гидрокарбоната натрия (3% масс.) было изучено реологическое поведение (Рисунок 1), процесс коагуляции (Рисунок 2) и получены пористые полые волокна (Рисунок 3).

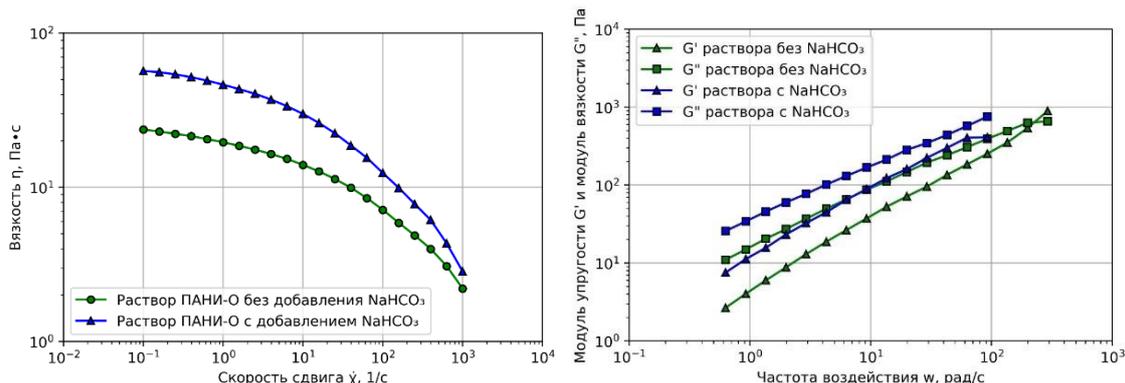


Рис. 1. Влияние введения частиц гидрокарбоната натрия на реологическое поведение растворов ПАНИ-О: кривые течения (слева) и частотные зависимости компонент комплексного модуля (справа).

При модификации раствора ПАНИ-О наблюдаем рост вязкости от 24 Па·с до 56,71 Па·с. и увеличение значений модулей упругости и вязкости (Рисунок 1). При этом изменение параметров модифицированного раствора не повлияло на возможность формования волокон.



Рис. 2. Динамика осаждения раствора ПАНИ-О содержащего гидрокарбонат натрия 5%-м раствором серной кислоты во времени.

При взаимодействии модифицированного раствора ПАНИ-О с осадителем происходит образование множества дефектов за счет выделения углекислого газа, что обеспечивает вспенивание полимера.

На рисунке 3 представлен скол полого пористого волокна ПАНИ-О, полученного из раствора, содержащего 3% гидрокарбоната натрия, отчетливо наблюдается высокопористая морфология, полученная в результате протекания реакции и выделения CO_2 в растворе в процессе формования.



Рис. 3. Фотографии скола полого пористого ПАНИ-О волокна.

1. Ponomarev I. I. et al. New Approach to Preparation of Heat-Resistant “Lola-M” Fiber //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 21. – С. 3490.
2. Ponomarev I. I. et al. Polynaphthoylenebenzimidazoles for gas separation–Unexpected PIM relatives //Polymer. – 2022. – Т. 238. – С. 124396.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Дембелова Т.С.^{1,2*}, Бадмаев Б.Б.¹, Машанов А.Н.¹

¹*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*

²*Бурятский государственный университет им.Доржи Банзарова, Улан-Удэ*

[*tu_dembel@mail.ru](mailto:tu_dembel@mail.ru)

Полиметилсилоксановые жидкости (ПМС) находят широкое применение в современной технике, их применяют как гидравлические и диффузионные жидкости, в качестве теплоносителей и жидких диэлектриков, компонентов приборных масел [1]. Поэтому большое значение имеет знание реологических свойств ПМС-жидкостей для подбора оптимальных вариантов рабочих жидкостей для применения в различных технических системах. В работе исследованы реологические свойства маловязких полиметилсилоксановых жидкостей акустическим резонансным методом. В качестве резонатора использован пьезокварцевый кристалл, колеблющийся на резонансной частоте [2]. Пьезокварц, закрепленный двумя стальными иглами в точках на узловой линии, совершает тангенциальные смещения. Жидкость наносится на один конец горизонтальной поверхности пьезокварца и накрывается покоящейся твердой накладкой из плавленого кварца. Пьезокварц X-18.5° среза имеет коэффициент Пуассона равный нулю на рабочей грани, и при тангенциальных колебаниях пьезокварца прослойка жидкости испытывает сдвиговые деформации. При этом в ней устанавливаются стоячие сдвиговые волны. Действие добавочной связи, осуществляемой прослойкой жидкости, выражается в изменении резонансных характеристик пьезокварца.

Из теории акустического резонансного метода получены следующие расчетные формулы для определения комплексного модуля сдвига $G^* = G' + iG''$ и тангенса угла механических потерь $\tan\theta$ в случае, когда толщина прослойки жидкости намного меньше длины сдвиговой волны [2]:

$$G^* = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f^* H}{S}, \quad \tan\theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'}$$

где M – масса пьезокварца, f_0 – его резонансная частота, $\Delta f^* = \Delta f' + i\Delta f''$ – комплексный сдвиг резонансной частоты, H – толщина жидкой прослойки, S – площадь основания накладки. В работе использован пьезокварц массой 6.82 г и основной резонансной частотой 73.2 кГц, площадь основания накладки 0.2 см². Для улучшения смачиваемости поверхности пьезокварца и накладки подвергались комплексной очистке.

На рис.1а показаны приведенные резонансные кривые для свободного пьезокварца и с прослойкой жидкости ПМС-100 толщиной $H = 2,09$ мкм при различных величинах максимальной амплитуды A колебания пьезокварца ($T = 24^\circ\text{C}$). Из рисунка видно, что резонансная частота нагруженного кварца выше, чем свободного, и происходит уширение резонансной кривой. При увеличении амплитуды колебания пьезокварца резонансные кривые колебательной системы деформируются, и через параметры резонансных кривых можно определить нелинейность сдвиговой упругости.

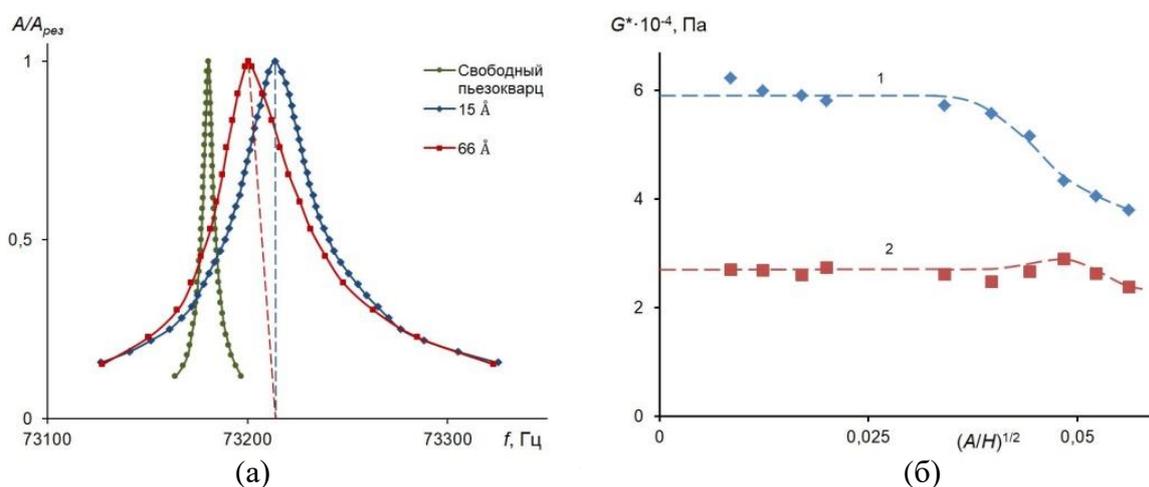


Рис. 1. (а) Резонансные кривые свободного пьезокварца и нагруженного жидкостью ПМС-100 ($H = 2.09$ мкм) при различных амплитудах колебания: 15 \AA ; 66 \AA .
(б) Зависимости действительного G' (1) и мнимого G'' (2) модуля сдвига от величины сдвиговой деформации для ПМС-100

Значения действительного и мнимого компонентов комплексного модуля сдвига в зависимости от величины сдвиговой деформации для жидкости ПМС-100 представлены на рис.1б. При малых углах деформации зависимости линейны, модуль сдвига равен постоянной величине, то есть обнаруживается область линейной упругости. Очевидно, при малых сдвиговых деформациях надмолекулярная структура жидкости остается неразрушенной. С некоторого критического угла действительный модуль сдвига уменьшается, а мнимый модуль имеет максимум. Таким образом, при определенном значении критического напряжения равновесная структура жидкости начинает разрушаться и происходит изменение ее реологических свойств.

1. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: Химия, 1975. – 296 с.
2. Badmaev B.B., Dembelova T.S., Makarova D.N., Gulgenov C.Z. // Tech. Phys. 2017. 62, № 1. P. 14.
3. Dembelova T.S., Makarova D.N., Badmaev B.B. // Acoust. Phys. 2024. V. 70. № 1. P. 35.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Дудка Д.В.*, Митюков А.В.

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

**dudka@ips.ac.ru*

Особенности реологического поведения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и влияние молекулярной массы (ММ) молекулярно-массового распределения (ММР) на его свойства привлекают внимание множества исследователей с самого начала промышленного применения этого материала. Такой интерес объясняется трудностями в переработке, что в значительной степени обусловлено рекордными значениями молекулярной массы СВМПЭ.

В представленной работе были изучены три промышленные марки СВМПЭ и проведены исследования основных реологических характеристик, с помощью метода температурно-частотной суперпозиции получены зависимости модулей запаса и потерь от частоты в широком диапазоне её значений, исходя из чего можно сделать вывод о наличии некой структурированной системы; изучена ползучесть материалов, а также косвенно оценено время релаксации сверхвысокомолекулярного полиэтилена относительно низкомолекулярного образца линейного строения. В ходе работы был получен ряд зависимостей модулей упругости и предельных деформаций при различных напряжениях, а также построена зависимость предельных пластических деформаций от ММ СВМПЭ.

Пластичность - важная характеристика для переработки материалов такого класса, а основным фактором, оказывающим влияние на нее, является ширина ММР, а не сами значения молекулярной массы. Измерение реологических характеристик и вязкоупругих свойств СВМПЭ также показало, что для этого материала практически невозможно достижение области вязкого течения и адекватная оценка реологического поведения в ней из-за наблюдаемой термодеструкции полимера, которая значительно осложняет процесс изучения такого рода полимеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-69-10001.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕСОЧНОГО ТЕСТА МЕТОДОМ ПЕНЕТРАЦИИ

Евтушенко А.М.^{1*}, Печникова Ю.Ю.¹, Григорьевская И.И.²

¹ФГАНУ НИИ хлебопекарной промышленности, Москва

²ФГБОУ ВО АГПС МЧС, Москва

[*igkrashenin1@rambler.ru](mailto:igkrashenin1@rambler.ru)

Показатели качества песочного печенья обусловлены реологическими свойствами теста. Установление взаимосвязи между показателя текстуры готовых изделий и реологическими свойствами песочного теста позволит управлять технологией печенья с учетом различных возмущающих и управляющих параметров. Для этого необходимо на начальном этапе разработать современный метод контроля реологических свойств песочного теста. В работе с помощью информационно-измерительной системы (ИИС), включающей прибор «Структурометр СТ-2» определяли динамику усилия нагружения при внедрении в полуфабрикат конуса с углом при вершине 60°, при температуре теста 25°C. Скорость пенетрации (V) составляла: 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 и 2.6 мм/сек. Следует выделить два основных способа пенетрации при постоянной нагрузке и постоянной скорости пенетрации. И в том и в другом случае напряжение сдвига стремится к равновесному значению. Изменение напряжения сдвига при пенетрации конуса могут быть представлены следующим дифференциальным уравнением: $-\frac{d\theta}{dt} = k\theta^n$ (1), где θ –

напряжение сдвига, Па; t – время, сек; k – константа процесса $\text{Па}^{1-n} \cdot \text{сек}^{-1}$; n – порядок процесса, характеризующий взаимодействие поверхностей при их взаимном перемещении, n определяется как отношение суммы площадей контактов к площади контакта абсолютно гладких тел. $n = (S_1 + S_2) / S_0$, при контакте абсолютно гладких поверхностей $S_1 = S_2 = S_0$, $n = 2$, при контакте $S_1 = S_2 = S_{\text{общ}}$, для негладких поверхностей площадь контакта может быть как $S_{\text{общ}} > S_0$, так и $S_{\text{общ}} < S_0$, соответственно $n > 2$ или $n < 2$. Поскольку при проведении пенетрации напряжение стремится к равновесному значению $\theta_{\text{равн}}$ уравнение 1 может быть представлено следующим

образом: $-\frac{d\theta}{dt} = k(\theta - \theta_{\text{равн}})^n$ (2), $\theta_{\text{равн}} = \theta_{\text{пред}}$ при постоянной нагрузке. Разделим

переменные и решим уравнение 2.

$$\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta}{(\theta - \theta_{\text{равн}})^n} = -k \int_0^t dt, \frac{1}{(\theta - \theta_{\text{равн}})^{n-1}} - \frac{1}{(\theta_0 - \theta_{\text{равн}})^{n-1}} = \frac{kt}{n-1}, \text{ при } t=0, \theta_0 = \infty, \text{ тогда}$$

уравнение может быть преобразовано к следующему виду:

$$\theta = \theta_{равн} + \left(\frac{n-1}{k}\right)^{\frac{1}{n-1}} \frac{1}{t^{\frac{1}{n-1}}} \quad (3) \text{ или } \theta = \theta_{равн} + \frac{a}{t^m} \quad (4); \text{ где } a = \left(\frac{n-1}{k}\right)^{\frac{1}{n-1}}, m = \frac{1}{n-1}.$$

Напряжение сдвига зависит не только от t , но и от h величины пенетрации. Для нахождения этой зависимости от h преобразуем уравнение 4: $\theta = \theta_{равн} + \frac{a \cdot h}{h \cdot t^m}$ (5), тогда

$$\theta = \theta_{равн} + \frac{b}{h \cdot t^m}, \text{ единица измерения } b \left[\frac{\text{Дж} \cdot \text{сек}^m}{\text{М}^2} \right]. \text{ При постоянной скорости}$$

пенетрации изменение напряжения сдвига от t^{-1} имеет линейный вид. Такая зависимость возможна при $n=2$, отсекаемый отрезок равен $\theta_{равн}$, а уравнение 5 имеет

$$\text{следующий вид: } \theta = \theta_{равн} + \frac{E}{h} \quad (6), E \text{ имеет размерность } \left[\frac{\text{Дж}}{\text{М}^2} \right] \text{ и характеризует энергию}$$

взаимодействия при перемещении одной поверхности относительно другой. Значение E зависит от скорости пенетрации и при уменьшении V , $E \rightarrow 0$. Данное предположение хорошо согласуется с экспериментальными значениями зависимости θ от h^{-1} для песочного теста рис. 1

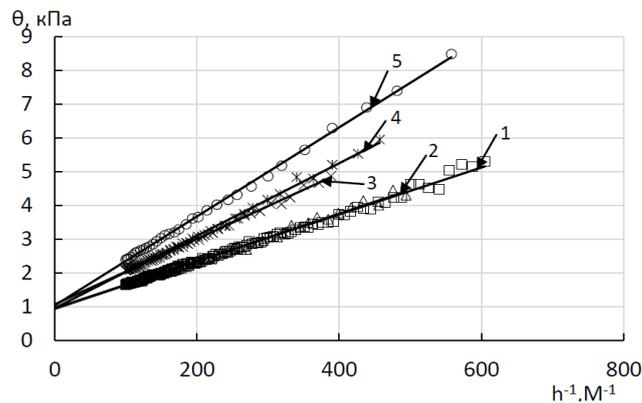


Рис. 1. Изменение напряжения сдвига θ , от обратной величины пенетрации h^{-1} : при $V=0.5$ (1); 1.0 (2); 1.5 (3); 2.0 (4); 2.6 мм/сек (5).

Значения коэффициентов уравнения 6 представлены в таб. 1.

Таблица 1 Значения коэффициентов уравнения 6

V , мм/с	θ , кПа	E , кДж/М ²	R^2
0.5	0.95743	0,00694	0,9958
1.0	0.93666	0,00705	0,9944
1.5	1.07243	0,0097	0,9961
2.0	0.95402	0,01074	0,9973
2.6	1.03756	0,0132	0,9987

R^2 – аппроксимация.

Как видно из данных эксперимента $\theta_{равн}$ не зависит от скорости пенетрации, а E уменьшается с уменьшением скорости пенетрации. Данные реологические параметры могут быть использованы для оценки реологических свойств песочного теста после замеса и разработки алгоритмов управления технологией песочного печенья.

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЕ ЕДИНСТВО

Иванов В.С.

ivsci@rambler.ru

Микроструктуру зоны контакта реального шероховатого электрода и вязкого пищевого материала, динамику физических процессов в этой зоне можно представить только теоретически и связать её с межэлектродным потенциалом и вольтамперной

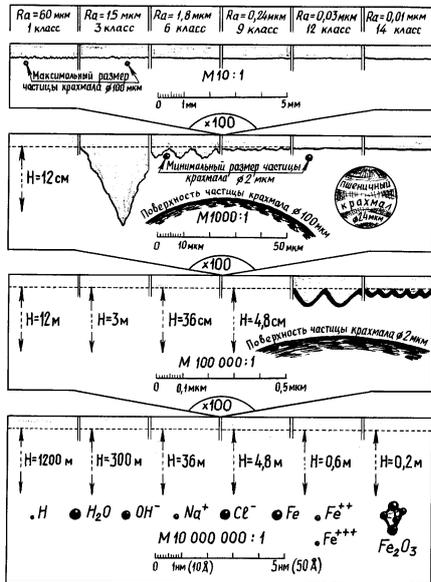


Рис. 1. Соотношение размеров зоны контакта электрода и теста

характеристикой материала. На основе полученной теории можно показать влияние электрического поля электродов на механические свойства, например, хлебопекарного теста и проверить экспериментально теоретические предположения [1].

Анализ физических явлений, характерных для различных масштабов зоны контакта (рис. 1) приводит к следующим выводам: на наноуровне исчезает понятие непосредственного механического контакта между поверхностью твёрдого тела и частицей пищевого материала. Эти частицы адсорбируются на поверхности твёрдого тела за счёт взаимодействия собственных электрических полей. Следовательно, за счёт наложения внешнего

электрического поля можно добиться изменения степени взаимодействия пищевого материала с поверхностью твёрдого тела. Высота шероховатости реальных поверхностей твёрдых тел значительно больше размеров мельчайших частиц пищевого материала. Большое разнообразие размеров и физико-химических свойств молекул рецептурных компонентов пищевого материала, не позволяет оценивать их вклад в поверхностные явления.

С помощью наборного электрода с изолированными кольцевыми контактами было показано влияние направления электрического поля на концентрацию ионов теста. После отсоединения электродов на поверхности теста не было следов воздействия электрического поля, которые выявлялись только после выпечки образцов теста (рис. 2). За это время следы контакта колец не расплылись из-за отсутствия диффузии ионов в объёме теста и преобладания их подвижности в электрическом поле.



Рис. 2. Следы воздействия электрического поля

Теоретический анализ и экспериментальные данные показывают, что соприкосновение двух изолированных электродов с тестом приводит к возникновению между ними разности потенциалов за счёт адсорбции ионов теста на поверхности электродов и электрофизических процессов, как в приповерхностных слоях, так и на поверхности электродов. Систему "электрод-тесто-электрод" можно представить в виде эквивалентного источника напряжения и внутреннего сопротивления, имеющего нелинейный емкостной характер, что подтверждают экспериментальные данные. Электрическое сопротивление постоянному току системы "электрод-тесто-электрод" нелинейно зависит от напряжения внешнего источника питания, изменяется во времени и определяется проводимостью теста и адсорбционными свойствами его ионов.

Теоретический анализ влияния электрического поля на адгезию электрода к тесту

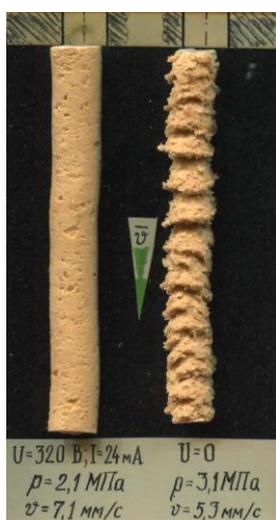


Рис. 3.

Электрореологический эффект

показал возможность изменения усилия отрыва электрода от теста при подаче постоянной разности потенциалов между электродами [2]. Усилие отрыва верхнего электрода зависит от времени контакта, полярности потенциала и его величины. Для любого вида теста при положительной полярности потенциала усилие снижается меньше, чем при отрицательной полярности.

Создание электрического поля на внутренней поверхности капилляра, через который выходит жгут пряничного теста, привело к электрореологическому эффекту (рис. 5), при котором электрическое поле препятствует прилипанию теста, и выходит гладкий жгут.

Отключение электрического поля ухудшает поверхность жгута, увеличивает давление прессования и уменьшает скорость жгута. Включение электрического поля сразу восстанавливает предыдущий режим течения пряничного теста.

1. Иванов В.С. Динамика физических процессов при контактном взаимодействии пищевого материала с поверхностью твёрдого тела: Автореферат дисс. – Москва: Московский технологический институт пищевой промышленности, 1986. – 24 с.
2. А.с. 999998 (СССР). Способ предотвращения прилипания тестовой заготовки к рабочим органам технологического оборудования/ Ю.А.Мачихин, В.С.Иванов, О.Г.Силаев, СМ. Калинина. – Оpubл. в Б.И., 1983, № 8; МКИ А21D 8/08.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗОПЕРЕХОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА И ЛЕГКОПЛАВКОГО СПЛАВА

Ильина С.О.^{1,2*}, Ильин С.О.¹, Горбунова И.Ю.²

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

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

*[*lady.ilina.sv@mail.ru](mailto:lady.ilina.sv@mail.ru)*

В современном мире в условиях ухудшающейся экологической обстановки растет актуальность применения новых технологий, позволяющих эффективно использовать доступные энергетические ресурсы. Одной из таких технологий являются фазопереходные материалы, которые помогают экономить энергию и являются важной составляющей в улучшении экологической ситуации. Среди неорганических фазопереходных агентов наибольший интерес представляют легкоплавкие металлы и сплавы, благодаря их хорошей теплопроводности и высокой объемной теплоемкости. Однако из-за высокого поверхностного натяжения возникает проблема равномерного диспергирования металлического расплава в низковязком олигомере. Решением проблемы является придание предела текучести непрерывной эпоксидной среде путем добавления твердых наночастиц диоксида кремния для иммобилизации капель эмульсии. Другой проблемой дисперсно-наполненных фазопереходных материалов является разница коэффициентов термического расширения фазопереходного агента и непрерывной матрицы, что может приводить к растрескиванию готового изделия в результате циклов плавления и кристаллизации. Для предотвращения этого был выбран низкотемпературный режим отверждения для более интенсивного расширения эпоксидной матрицы по сравнению с дисперсными каплями металла и сохранения ее механической целостности.

Цель работы заключалась в получении фазопереходного материала на основе эпоксидианового олигомера, диэтилентриамин как отвердителя и сплава Вуда, стабилизированного твердыми наночастицами диоксида кремния гидрофильной или гидрофобной природы. В работе детально рассмотрено реологическое поведение эпоксидного олигомера, содержащего наночастицы диоксида кремния гидрофильной или гидрофобной природы, для определения их загущающей способности при различных температурах. Затем проведено исследование дисперсий сплава Вуда в эпоксидной среде при различных температурах в присутствии диоксида кремния, наиболее подходящего для создания предела текучести. Наконец, изучено влияние различных температур и состава металлсодержащих дисперсий на их реологическое поведение, морфологию и механические свойства после отверждения.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА КУПИНА-1.1 В 8М МОЧЕВИНЕ

Исаков Н.А.^{1*}, Белоусов М.В.^{1,2}, Нижников А.А.^{1,2}, Носков Б.А.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

²Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной
микробиологии, Санкт-Петербург

*st055657@student.spbu.ru

Эффективность белков при стабилизации пен и эмульсий определяется как поверхностным натяжением, так и динамической поверхностной упругостью [1]. Если динамические свойства слоев белков животных исследуют уже несколько десятилетий, то свойства белков растений стали привлекать внимание только недавно. В данной работе определяли поверхностные реологические свойства растворов купина-1.1 – домена вицилина, запасного белка гороха, наработанного в клетках *E. coli* BL21 и очищенного согласно ранее опубликованному протоколу [2].

На начальных этапах адсорбции взаимодействие молекул белка на водной поверхности можно описать в рамках модели двумерного слоя [3]. Поверхностная упругость оказывается пропорциональной поверхностному давлению вплоть до достижения некоторого критического значения, когда эта величина начинает уменьшаться в результате образования дальней области поверхностного слоя, области хвостов и петель, что характерно для растворов амфифильных полимеров [4]. Снижение поверхностной упругости в три раза свидетельствует о значительном разворачивании молекул под действием сильного денатуранта. Наконец, при дальнейшем росте поверхностного давления происходит формирование жесткой поверхностной структуры, и поверхностная упругость снова возрастает.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 24-13-00261.

1. Langevin D. // *Langmuir*. 2023. V. 39. P. 3821–8.
2. Antonets K.S., Belousov M.V., Sulatskaya A.I. et al // *PLOS Biol*. 2020. V. 18. P. e3000564.
3. Douillard R., Daoud M., Aguié-Béghin V. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*. 2003. V. 8. P. 380–6.
4. Noskov B.A., Akentiev A.V., Bilibin A.Y. et al // *Adv. Colloid Interface Sci*. 2003. V. 104. P. 245–71.

ТЕЧЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГОЙ ЖИДКОСТИ В КАНАЛЕ С ПОСТОЯННЫМ И ПЕРЕМЕННЫМ СЕЧЕНИЕМ

Кадыров А.И.

Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

aidarik@rambler.ru

Растворы и расплавы полимеров обладают вязкоупругими свойствами. В качестве моделей, описывающих реологическое поведение таких жидкостей, распространение получили реологические модели релаксационного типа, например, модели Гиезекуса, Фан-Тьен-Таннера и eXtended Pom-Pom. Указанные реологические уравнения характеризуются сильной нелинейной зависимостью компонент тензора упругих деформаций и их производных от компонент кинематических тензоров, поэтому получить аналитические решения с их использованием можно только для частных случаев: ламинарное течение в круглой трубе или в плоской щели. Вместе с тем наиболее ярко особенности течения вязкоупругой жидкости наблюдаются в каналах с переменным сечением. Таким образом, в настоящей работе использованы два метода для анализа рассматриваемых течений: теоретический и экспериментальный. Первый метод включал разработку аналитических решений, второй – применение оптического метода для анализа структуры течения. Для получения аналитического решения задачи о течении вязкоупругой жидкости в круглой трубе или в плоской щели предложены оригинальные параметрические зависимости для каждой реологической модели Гиезекуса, Фан-Тьен-Таннера и eXtended Pom-Pom. В отличие от методов решения, представленных в литературе, предлагаемый параметрический метод может быть использован для нахождения решения рассматриваемых задач при использовании произвольного количества мод в реологическом уравнении. Оптический метод SiV (Smoke Image Velocimetry) использован для построения мгновенных полей скорости при течении водных растворов полиакриламида и ксантановой камеди в круглой трубе, в конфузоре и конфузоре-диффузоре каналов. Проанализированы режимы течения, а также размеры и местоположения вихревых областей в каналах с переменным сечением.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-21-00166,

<https://rscf.ru/project/23-21-00166/>.

1. Vachagina E., Dushin N., Kadyirov A. et al // Polymers. 2022. 14(2). С. 334.
2. Kadyirov A., Zaripov R., Makarushkin D. // Physics of Fluids. 2024. V. 36. № 3. 033110

АППРОКСИМАЦИЯ ЗАВИСИМОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ НАПРЯЖЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Коробко Е.В.* , Журавский Н.А., Маркова Л.В.

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

**evkorobko@gmail.com*

Способность управлять реологическими характеристиками магнито-реологических жидкостей (МРЖ) открывает реальные перспективы новых путей решения технических задач для энергетики, прецизионного оборудования, машиностроения и строительства [1]. Реологические особенности определяются комплексом характеристик материала: расположением частиц в объеме, характером их поляризационного взаимодействия, степенью управляемого структурообразования в полях, влиянием температуры, уровнем диссипации энергии при нестационарном силовом воздействии и др., что осложняет создание алгоритмов управления характеристиками объектов, необходимых для эффективного применения материалов в технических устройствах [2].

Цель настоящего исследования – установление характера зависимости реологического поведения МРЖ с различной концентрацией и составом дисперсной фазы от напряженности магнитного поля и аппроксимация зависимости аналитическими функциями для разработки алгоритмов управления характеристиками МРЖ в различных режимах сдвигового воздействия.

На ротационном вискозиметре НААКЕ RV 12 с измерительной ячейкой типа пластина – пластина, оснащенном индуктором магнитного поля, определены кривые течения (зависимости напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$) составов МРЖ с 20, 30 и 40 объемных % карбонильного железа (КЖ), а также с 30 об. % карбонильного железа и 10 об. % феррита $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в диапазоне напряженностей магнитного поля H 50–500 кА/м.

Поиск функциональной зависимости напряжения сдвига МРЖ от изменений значений внешних и внутренних факторов проводился на основе регрессионного анализа и метода наименьших квадратов. В результате получена модель поведения различных по составу МРЖ, т.е. зависимость напряжения сдвига от напряженности магнитного поля.

Математический анализ экспериментальных данных показал, что зависимость τ (H) хорошо аппроксимируется степенной функцией

$$\tau = \tau_{H=0} + kH^m.$$

Таблица. 1. Параметры аппроксимации реологических характеристик МРЖ

$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	k , Па·с ^{<i>m</i>}				m			
	20 об. % КЖ	30 об. % КЖ	40 об. % КЖ	30 об. % КЖ+10 об. % феррита	20 об. % КЖ	30 об. % КЖ	40 об. % КЖ	30 об. % КЖ+10 об. % феррита
66	0,612	0,128	0,521	0,364	1,704	2,012	1,823	1,931
133	0,572	0,093	0,651	0,078	1,714	2,059	1,779	2,174
267	0,723	0,062	0,551	0,124	1,676	2,124	1,807	2,094
535	0,795	0,048	0,825	0,151	1,662	2,169	1,747	2,065

Параметры аппроксимации представлены в таблице. Как видно из таблицы, при увеличении объемной концентрации дисперсной фазы от 20 до 30 об.% показатель степени m растет на 20–30%, что означает более быстрый рост прочности структуры с возрастанием напряженности магнитного поля. Однако при концентрациях больше 30 об.% плотная упаковка частиц обеспечивает более высокие значения напряжений сдвига в низких полях, степень возрастания τ с ростом H несколько уменьшается (до 20%).

Полученные аппроксимации могут быть использованы для расчета расходно-напорных характеристик течения МРЖ в каналах гидравлических устройств, а также при разработке алгоритмов управления характеристиками устройств с использованием МРЖ.

1. Wang Z., Liu C., Zheng X. et al. // Applied Sciences. 2024. V. 14. 7866.
2. Li Z., Gong Y. // Frontiers in Materials. 2019. Vol. 6. 111.

ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН С ПОЛИЦИАНАКРИЛАТОМ

Котомин С.В.^{1,2*}, Голубев Я.В.¹, Обидин И.М.¹

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

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

*syk@ips.ac.ru

Исследована теплостойкость адгезионных соединений гетероарамидных нитей СВМ и полимерного клея по температуре разрушения склейки нитей в адгезионной ячейке, образованной затянутой в узел петель [1]. Впервые получены данные по теплостойкости соединений волокон с полицианакрилатной клеом при постоянном напряжении сдвига, создаваемым статической нагрузкой. На примере двух типов этилцианакрилатного клея – с наполнителем (I) и с без наполнителя (II) показано влияние наполнителя (аэросила) и волокон на температуру стеклования полицианоакрилата и теплостойкость склейки [2]. Рассчитана энергия активации разрушения адгезионного соединения и установлена зависимость теплостойкости склейки от напряжения сдвига, соответствующая «аррениусовскому» типу.

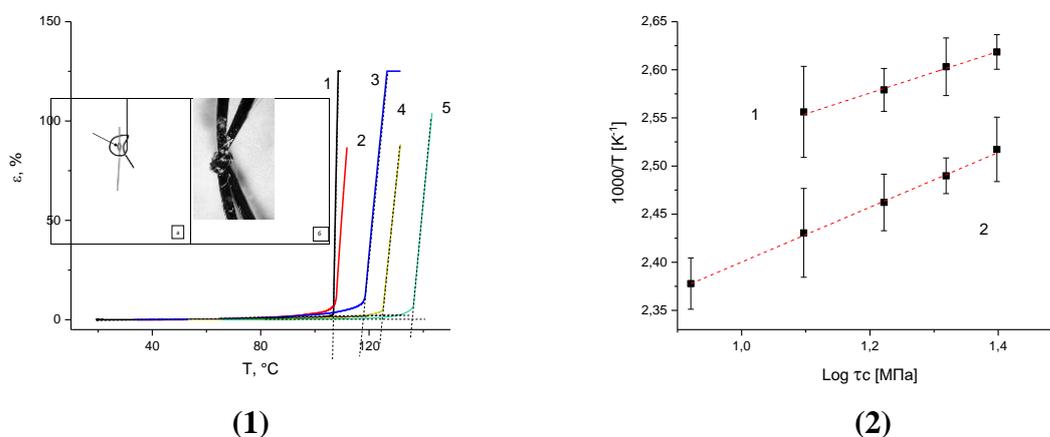


Рис. 1. Термомеханические кривые при скорости нагрева (1) 2 и (2,3,4,5) 10°C /мин для (1,2,3) образцов с клеем I и (4,5) клеем II при усилии натяжения (1,2,4) 3 Н и (3,5) 1,5 Н. Схема формирования адгезионной ячейки (а) и фотография разрушенного соединения (б).

Рис. 2. Зависимость теплостойкости [K⁻¹] склейки от напряжения сдвига для клея (1) типа I и (2) типа II.

1. Kotomin S.V., Obidin I.M., Pavluchkova E.A. // Mechanics of composite materials. 2022. V. 58. № 1. PP. 141-150.
2. Kotomin, S.V., Golubev, Y.V., Gurov, A.A. Obidin I. M. Heat Resistance of Adhesive Joints of Heterocyclic Aramid Fibers under Static Load. // Polym. Sci. Ser. A –2024. – <https://doi.org/10.1134/S0965545X23600667>

РЕОЛОГИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ РАСТВОРОВ ПОЛИ(П-ФЕНИЛЕН-БЕНЗИМИДАЗОЛ-ТЕРЕФТАЛАМИДА) И ЕГО СОПОЛИМЕРА

Котомин С.В.^{1,2*}, Ильин С.О.¹

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

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

*svk@ips.ac.ru

Фазовое состояние растворов полиамидбензимидазола (ПАБИ) и его сополимера (СПАБИ), используемых для получения отечественных высокопрочных гетероарамидных волокон, исследовали в условиях установившегося сдвигового течения, а также при динамическом воздействии и нагревании, влияющим на фазовые переходы [1]. Показан обратимый фазовый распад этих растворов при нагреве, сопровождаемый экстремальным снижением вязкости и проявлением НКТС. [2, 3] Минимум вязкости соответствует температуре фазового распада и помутнением раствора (Рис1) в связи с образованием эмульсии. Различие в диффузионном поведении полимеров (Рис.2) в растворах в ДМАА приводит к различию в размерах формирующейся эмульсионной фазы и теплового эффекта при фазовом разделении (Таблица 1).

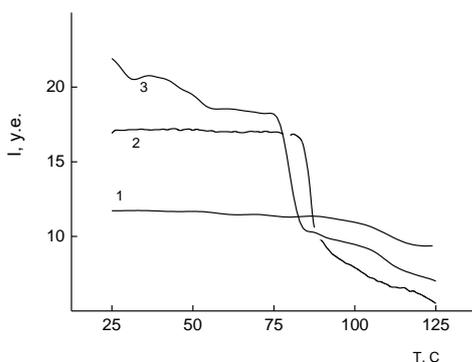


Рис. 1. Зависимость интенсивности светопропускания (у.е.) 5 % (1,2), и 6 % (3) раствора СПАБИ (1) и ПАБИ (2, 3) от температуры

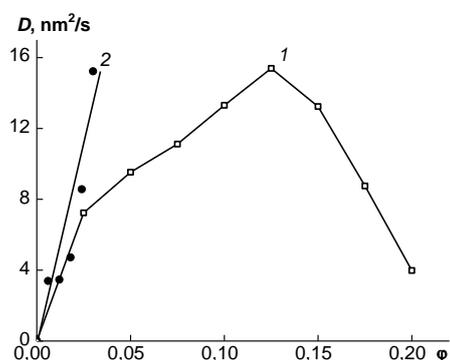


Рис. 2. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от объемной доли ПАБИ(1) и СПАБИ (2) в растворе

Таблица 1. Тепловой эффект при фазовом распаде и влияние напряжения сдвига на температуру фазового распада растворов ПАБИ и СПАБИ по положению минимума динамического модуля и комплексной вязкости

Полимер	Напряжение сдвига, Па	$T_{\min} (G')$, К	$T_{\min} (G'', \eta^*)$, К	ΔT , °C +/-	ΔH , Дж/г
СПАБИ	1	339	346	-	3.53
	10	353	358	+(12–14)	
	100	347	353	-(5–6)	
ПАБИ	1	332	339	-	7.32
	10	344	350	+(11–12)	
	100	336	339	-(8–11)	

Начало фазового распада зависит как от скорости нагрева, так и от характера и амплитуды сдвигового воздействия. Рост сдвигового напряжения при динамическом воздействии может как снижать, так и повышать температуру фазового разделения. Показана возможность получения ультратонких нитей из СПАБИ методом электроформования при реализации механотропного механизма фазового распада [5].

1. Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G. // *Polymer Science, Ser. B* 38, 362 (1996).
2. Kotomin S. V., Il'in S. O., Filippova T. N., Shambilova G. K. // *Polymer Science, Ser. A*, 2013, V55, 3, p. 186.
3. Malkin AY, Kulichikhin VG, Polyakova MY, Zuev K.V, Govorov VA // *Phys Fluids*. 2020. 32:073107.
4. Ilyin S. O. · Kotomin S. V., // *Journal of Polymer Research*. 2022. 29:326
5. Kotomin S.V., Malkin A.Ya., Skvorctv I.Yu. // *Macromolecular Symposia* 2020. 389(1):1900091

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО И МОНОЛИТНОГО СВМПЭ

Котомин С.В.^{1,2*}, Каминская С.С.^{1,2}

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

²*Московский технический университет им.Н.Э.Баумана, Москва*

*syk@ips.ac.ru

Порошкообразный СВМПЭ представляет интерес для получения изделий с использованием аддитивных технологий, в том числе методом лазерного спекания (SLS). Исследовали порошки СВМПЭ марок GUR – 4150 с ММ - 8,7*106Da, GUR 4120 ММ - 4.7*106Da производства фирмы Celanese и UTEC 6540 производства BRASKEM ММ- 8*106Da.

Условия спекание и монолитизации порошка СВМПЭ определяются термомеханическим поведением материала [1,2]. Термомеханические исследования проводили на установке ИИРТ-М с прецизионной дилатометрической приставкой.

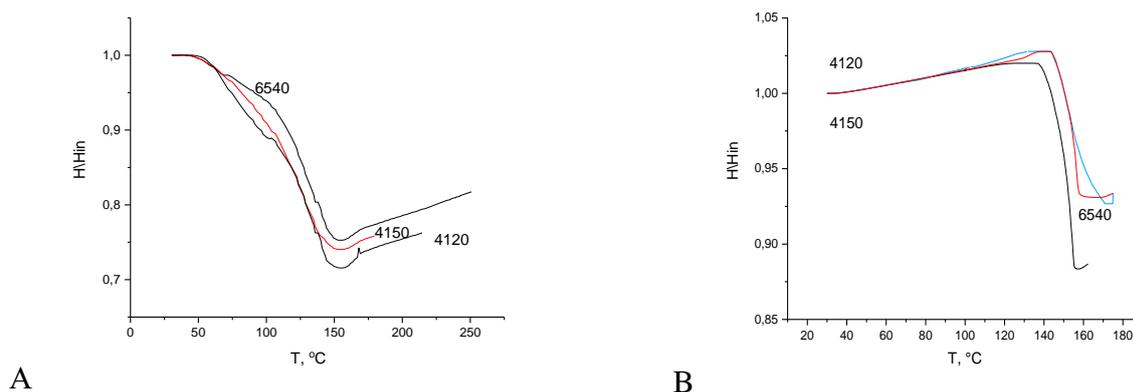


Рис. 1. Термомеханические кривые при сжатии порошков (А) при напряжении сжатия 1,28 МПа, и монолитного стержня (В) под действием индентора 1 мм под нагрузкой 3 Н при скорости нагрева 7 град/мин.

Термомеханические кривые при нагреве порошков соответствуют непрерывному уплотнению материала до 150 °С, а теплостойкость монолитного материала при испытании индентором составляет 140 °С (Рис.1).

В изотермических условиях также исследованы кинетика уплотнения и спекания под давлением порошков СВМПЭ различных марок, а также ретардация (восстановление деформации) после спекания. Релаксационное поведение СВМПЭ в этих условиях изучено недостаточно [3]

Выявлено, что спекание порошка происходит неравномерно по объему образца, что связано с градиентом давления вследствие трения порошка по поверхности цилиндра, в котором происходит спекание (Рис. 2).

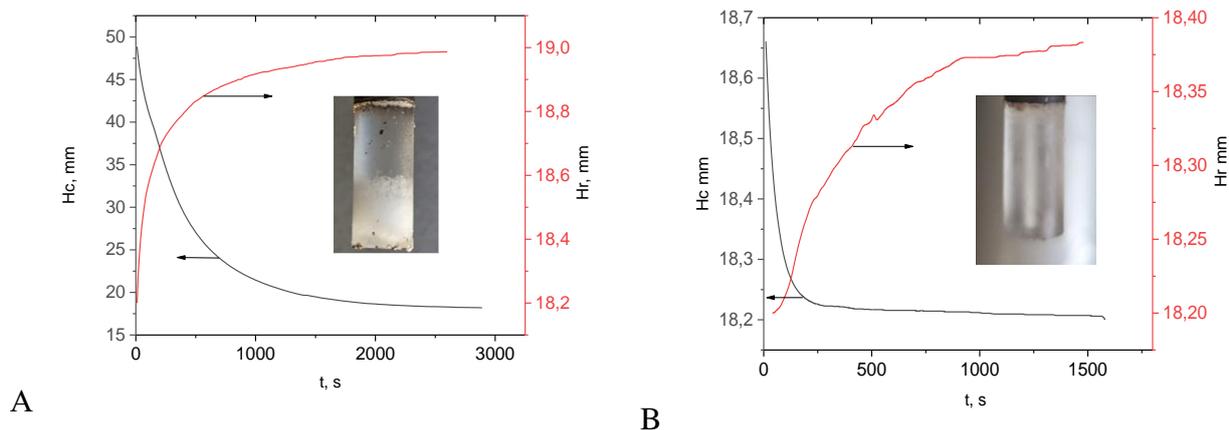


Рис. 2. Кинетические кривые уплотнения при сжатии (H_c) и восстановления деформации (H_r) после спекания при температуре 200°C для СВМПЭ марки GUR 4150 при напряжении сжатия под давлением (А) 1,28 МПа, и (В), 1,98 МПа и фото соответствующих (горячих) образцов после извлечения из камеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-69-10001.

1. Hambir S., Jog J.P. Sintering of ultra high molecular weight polyethylene // Bull. Mater. Sci. – 2000. – Vol. 23. – № 3. P. 221–226.
2. Мясникова Л.П., Дроботько В.Ф., Борзенко А.П., Бойко Ю.М., Марихин В.А., Терехов С.А., Яговкина М.А. Поиск оптимальных условий монолитизации реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Физика твердого тела. – 2021. – № 11. С.1943 -1950
3. Котомин С.В., Дудка Д.В., Митюков А.В. Релаксационное поведение порошкообразного СВМПЭ при сжатии и спекании. Сб. тезисов 9 й Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры 2024", М.: из-во МГУ им. М.В. Ломоносова, с.351

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГОЙ ЖИДКОСТИ

Крючков И.А.*, Янилкин А.В., Рохманенков А.С., Лукашов Н.И.

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

*[*ivan.kr@mail.ru](mailto:ivan.kr@mail.ru)*

Моделирование течения вязкоупругой жидкости является сложной задачей, которая требует учета нелинейных эффектов связанных с упругими и вязкими свойствами. В работе численно решаются уравнения движения для вязкоупругой жидкости в капилляре переменного сечения в открытом гидродинамическом пакете OpenFOAM. Движение жидкости рассматривается при высоких числах Дебора и Вайсенберга. Обсуждается использование моделей с учетом логарифмической конформации (ЛК), которая обеспечивает более точное описание течения полимерной жидкости.

В работе приведено сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования. Показано, что метод ЛК обеспечивает более точное описание течения вязкоупругой жидкости, чем модель без учета ЛК. Это подтверждается как количественными, так и качественными результатами сравнения. Результаты данного исследования могут быть использованы для прогнозирования поведения полимерных жидкостей в фильтрных блоках, а также в различном технологическом оборудовании.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГОМОПОЛИМЕРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
МЕХАНОТРОПНЫМ СПОСОБОМ**

Кузин М.С. *, Скворцов И.Ю., Герасименко П.С., Миронова М.В., Голубев Я.В.,
Куличихин В.Г.

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

*kuzms@ipc.ac.ru

Волокна из полиакрилонитрила (ПАН) активно применяются в текстильной промышленности в качестве искусственной шерсти и для создания ткани. Важное технологическое значение ПАН-волокон обусловлено их использованием в качестве прекурсоров для получения высокопрочных углеродных волокон за счет своей уникальной структуры цепи. Крупнотоннажное производство ПАН-волокна основывается на мокром и сухо-мокрым способах формования, в которых фазовое разделение раствора индуцируется взаимодействием с специальным осадительным составом, который требует контроль состава и последующую регенерацию растворителей.

В промышленности используют различные сополимеры ПАН с молекулярной массой от 150 до 250 кг/моль. Для формования зачастую используются сополимеры ПАН с различными мономерными заместителями акрилонитрила, например, метил- и бутил- акрилаты и мономеры с различными кислотными или акриламидными группами. Считается, что добавление различных мономерных звеньев в основную цепь акрилонитрила приводит к снижению полимер-полимерных взаимодействий, улучшению растворимости и смягчению условий термоокислительной стабилизации. Данная технология хорошо изучена, однако прочность таких волокон-прекурсоров не превышает 500 МПа и существуют проблемы регенерации осадителей.

В работе представлен новый подход к созданию волокон ПАН методом механотропного формования, которое основывается на явлении фазового разделения, индуцированного высокими одноосными деформациями. Для реализации механотропного процесса получения волокна из концентрированных растворов необходимо приложение внешнего воздействия для деформации раствора со скоростями, превышающими скорость релаксации полимера. Наиболее легко это реализовать на растворах высокомолекулярного полимера, характеризующихся высокими временами релаксации. Особый интерес представляют растворы гомополимера, обладающие более сильными полимер-полимерными взаимодействиями в сравнении с сополимерами.

В ходе работы были исследованы реологические свойства растворов высокомолекулярных гомополимеров² ПАН с молекулярными массами до 600 кг/моль (PDI~2). С помощью установки для изучения быстропротекающих процессов при утонении струй были изучены растворы с равным объемом занимаемым полимером в растворе ($c[\eta]$). Обнаружено, что при увеличении молекулярной массы значительно возрастает волокнообразующая способность раствора. Подбор концентрации формовочного раствора осуществлялся исходя из вязкоупругих характеристик раствора, его степени отклонения от модели Максвелла и релаксационных свойств полимера в растворителе.

На лабораторной линии формования были получены волокна в режиме максимальной кратности из растворов гомополимеров с молекулярными массами от 87 до 600 кг/моль. Из гомополимера с молекулярной массой 600 кг/моль были получены волокна с прочностью 700 МПа. В процессе механотропного формования активно выделяется растворитель на поверхность струи раствора. Он был собран и, с помощью методов ДСК и рефрактометрии, изучен его состав. Обнаружено что выделяющийся растворитель содержит 0,5 масс.% ПАН и 20 масс.% H₂O, такое содержание воды является осадителем для растворов полиакрилонитрила.

Полученные волокна были подвергнуты термоокислительной стабилизации и карбонизации. Был определен углеродный остаток отожжённых волокон и с помощью ИК- спектроскопии были изучены химические превращения в процессе отжига. Сравнение полученных результатов с волокном, сформованным из промышленного тройного сополимера, ПАН показали перспективность использования механотропного формования высокомолекулярных гомополимеров для получения углеродных волокон с увеличенным коксовым остатком.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

² Автор выражает благодарность Тарасову Александру Евгеньевичу и Подвальной Юлии Витальевне за синтез гомополимеров ПАН анионной полимеризацией.

ВЛИЯНИЕ АКРИЛОВЫХ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА МЕЛОВАЛЬНЫХ ПАСТ ДЛЯ КАРТОНА

Левицкая А.В.^{1*}, Махотина Л.Г.², Анисимова С.В.¹

¹ООО «Компания Хома» 606000, Нижегородская обл., Дзержинск

² Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург

*levickaya-a@homa.ru

Мелование это значимый технологический процесс для обеспечения в дальнейшем высокого качества печати на поверхностном слое картона [1-2]. При этом формирование покрытий определяется как капиллярно-пористой структурой основы, так и свойствами наносимых составов - меловальных паст, содержащих пигменты, пленкообразующие полимерные дисперсии [3] и технологические добавки. Применение загустителей на основе акриловых сополимеров в виде водных дисперсий позволяет регулировать вязкость меловальных паст и при этом обеспечивать требуемые технологические параметры для их нанесения на конкретной производственной линии (расход паст, отсутствие седиментации пигментов в пасте во времени, водоудержание).

Методом эмульсионной полимеризации синтезированы образцы загустителей, представляющих собой водные дисперсии сополимеров метакриловой кислоты с эфирами акриловой кислоты с введением функциональных мономеров (сложные эфиры метакриловой кислоты, имеющие оксиэтилированный блок и радикал жирных спиртов с содержанием CH_2 - групп от 16 до 22). Доказано, что с использованием модифицированного крахмала (молекулярная масса от 1000 до 6500) в качестве стабилизатора дисперсных частиц возможно увеличение концентрации полимера в дисперсиях с 30 до 40% масс.

Изучено реологическое поведение водных растворов дисперсий загустителей в диапазоне рН от 6,5 до 10 ед. рН с фиксацией эффективной вязкости с контролем по вискозиметру Брукфильда. Проявление свойств загустителей в меловальных пастах достигается в области рН выше 8,0. Механизм загущения основан на формировании водородных связей как между отдельными молекулами загустителя, так и при их взаимодействии с гидрофобными частицами других компонентов (пигменты, полимер пленкообразователя). Для переработки меловальных паст важно сохранение значений вязкости в течение времени от их подготовки до полного расхода. Проведена оценка свойств меловальных паст при введении образцов загустителей в количестве 0,25% полимера на композицию с достижением требуемых показателей вязкости при изготовлении и с фиксированием изменений значений через 16 ч (Рис. 1).

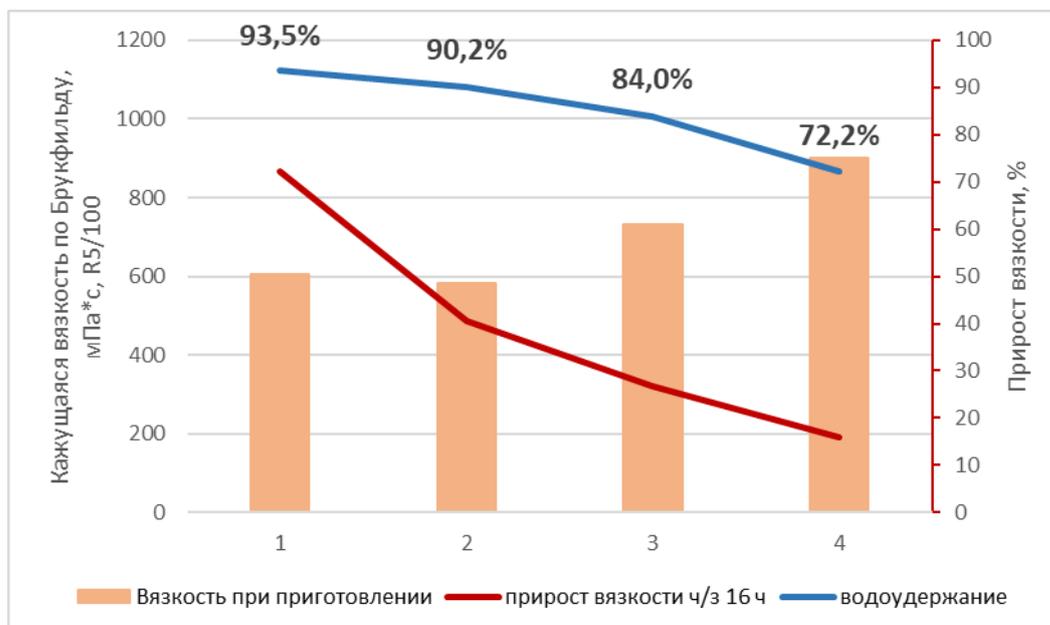


Рис. 1 Оценка свойств меловальных паст

Установлено, что эффективнее загущение происходит при использовании состава 3 по сравнению с составами 1 и 2, что связано с вкладом строения молекулы функционального мономера. При этом нарастание вязкости во времени для состава 3 не превышает допустимые значения 30%. Для загустителя, синтезированного в присутствии крахмала (состав 4), фиксируется достижение максимального значения вязкости с наименьшим изменением состояния меловальной пасты во времени. Доказан вклад загустителей в динамику обезвоживания и пленкообразования меловальных паст.

Результатом исследований является промышленный выпуск загустителя оптимального состава и его использование в меловальных пастах производства картона на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности.

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 1, 2. Технология производства и обработки бумаги и картона. — СПб.: Политехника, 2005. — 423 с.
2. Махотина Л.Г. Современные тенденции в технологии мелованных видов бумаги и картона. Монография / Л.Г. Махотина. — Москва; Вологда. — Инфра-Инженерия, 2023 г. — 92 с.
3. Ю.А. Князева, Л.Г. Махотина // ИВУЗ. «Лесной журнал». 2016. № 4

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОКРЕМНЕЗЕМА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Ленченкова Л.Е.^{1*}, Сафаров Ф.Э.², Якубов Р.Н.¹, Павлик А.С.¹, Телин А.Г.²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

²Уфимский научно-технический центр, Уфа

[*LenchenkovaL@mail.ru](mailto:LenchenkovaL@mail.ru)

Применение гидрогелей полиакриламида для выравнивания профиля приемистости и водоизоляции скважин хорошо известно и распространено во всех развитых регионах земного шара. В последнее время стали применяться наноконпозиты гидрогелей с наночастицами различной природы. Такой подход позволяет увеличивать структурно-механические свойства гидрогелей и препятствовать их термодеструкции [1].

С помощью осцилляционной реометрии мы изучили свойства гидрогеля на основе частично гидролизованного полиакриламида, параформа и резорцина с добавкой нанокремнезема марки HCSIL 200. Как выяснилось, добавка 0,4 % нанокремнезема позволяет увеличить модуль упругости гидрогеля с 36,1 до 49,6 Па; модуль вязкости – с 20,9 до 23,9 Па; предел текучести в точке кроссовера – с 50,5 до 210,4 Па. Также увеличился ЛДИ с 28,7 до 34,7 Па (табл. 1).

Таблица 1. Результаты осцилляционных исследований гидрогелей

Состав	Среднее значение (I) и стандартное отклонение (II) параметров	Модуль упругости G' , Па	Модуль вязкости G'' , Па	Комплексный модуль G^* , Па	Кроссовер, Па	ЛДИ, Па
Полиакриламид, параформ, резорцин	I	36,1	20,9	41,7	50,5	28,7
	II	0,9	1,0	1,3	1,6	2,3
Полиакриламид, параформ, резорцин, нанокремнезем	I	49,6	23,9	55,0	210,4	34,7
	II	4,3	1,9	4,6	5,3	3,7

Получив гидрогель с впечатляющими структурно-механистическими свойствами, мы провели эксперимент по моделированию процесса выравнивания профиля приемистости в трещиноватых высокотемпературных пластах с использованием данного состава в качестве тампонажного материала. После закачки гидрогеля в модель трещины закачивалась вода, и определялся фактор остаточного сопротивления (рис. 1). Фактор остаточного сопротивления при расходе 0,1 см³/мин составил 226,37, при расходе 1 см³/мин – 91,55.

Необходимо отметить, что увеличение расхода воды при фильтрации на порядок не привело к размыванию гидрогеля, что объясняется его высокими вязкоупругими

свойствами.

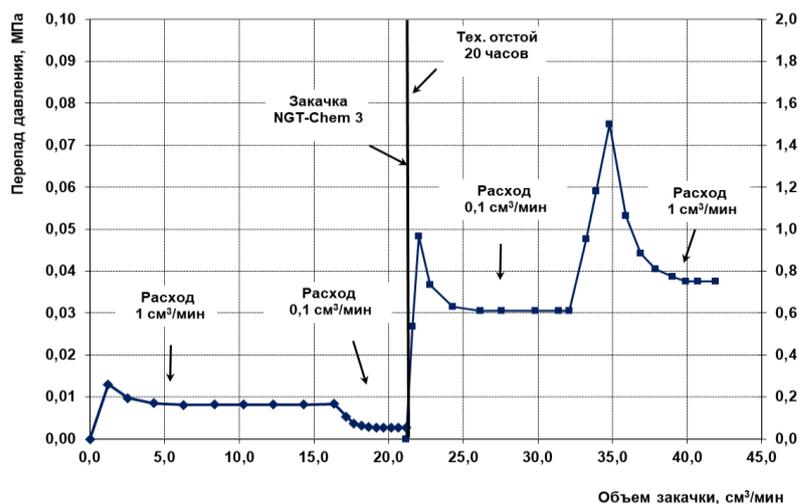


Рис. 1. Динамика изменения перепада давления от объема закачки

Далее мы провели процесс ускоренного старения гидрогелей в автоклаве при 140°C. Пересчет на реальное время осуществлялся в соответствии с известным правилом Вант-Гоффа. При помощи осцилляционной реометрии изучили структурно-механические свойства состава, который подвергался автоклавированию в течение 19 мес. (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики гидрогелей

Состав	Модуль упругости G' , Па	Модуль вязкости G'' , Па	Кроссовер, Па	ЛДИ, Па
Гидрогель исходный	33,5	22,0	40,8	18,8
Гидрогель после автоклавирования	13,7	11,0	8,0	5,8

Результаты экспериментов показали, что гидрогель после термодеструкции при 80°C еще в течение 19 мес. сохраняет необходимые структурно-механические свойства, что позволяет рекомендовать изучаемый состав для опытно-промышленных испытаний.

Работа выполнена при финансировании в рамках реализации научно-исследовательского проекта «Разработка технологии кислотного воздействия с внутрислоевым отклонением с целью выравнивания профиля притока в карбонатных коллекторах» стратегического проекта «Новые технологические решения в ТЭК» программы развития ФГБОУ ВО «УГНТУ» Приоритет 2030.

1. Telin A., Lenchenkova L., Yakubov R. et al // Gels. 2023. 9. 609.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА КОНТРОЛЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПИЩЕВЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ ТЕКСТУРОАНАЛИЗАТОРА
«СТРУКТУРОМЕТР СТ-2»**

Максимов А.С.^{1*}, Черных В.Я.²

¹*ФГБОУ ВО Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ), Москва*

²*ФГАНУ НИИХП, Центр реологии пищевых сред, Москва*

*[*maksimov@mgupp.ru](mailto:maksimov@mgupp.ru), polybiotest@rambler.ru*

Структурометр СТ-2 в классификации реологических приборов относится к текстуроанализаторам. Прибор зарекомендовал себя как средство объективного контроля реологических свойств пищевых сред, в частности, использование структурометра, как средства контроля, заложено в стандарте ГОСТ 70085-22 «Изделия хлебобулочные из пшеничной хлебопекарной муки. Метод определения степени черствости», основанный на использовании метода обратимой деформации цилиндрической пробы мякиша и позволяющий контролировать его твердость и индекс твердости, а также скорость черствения». Технические характеристики, заложенные в конструкцию структурометра, способны создать инструментальную альтернативу органолептическому контролю показателей качества пищевых продуктов.

Органолептическая или сенсорная органолептическая оценка показателей текстуры мякиша хлеба осуществляется простым потребителем или профессиональным дегустатором при надавливании, откусывании, пережевывании и проглатывании. Существует связь органолептических и структурно-механических. Например, при надавливании оцениваются: твердость и эластичность мякиша; при откусывании – прочность или/и хрупкость (для отдельных видов хлебобулочных изделий); при пережевывании определяются характеристики дальнейшей деструкции продукта – твердость, прочность, хрупкость и структурирования пережевываемой массы – намокаемость, комкуемость, липкость; при проглатывании оценивается реологическое поведение полученной пищевой массы после пережевывания – пластичность, упругое последствие после проглатывания.

К нормативно-технической документации в которых содержатся требованиями к контролю относятся ГОСТ 27844-88 – Изделия булочные. Технические условия; ГОСТ 24557-89 – Изделия хлебобулочные сдобные; ГОСТ 25832-89 – Изделия хлебобулочные диетические; стандарт ISO 11036–2017 – Органолептический анализ. Методология. Характеристики структуры. Также имеются стандарты на инструментальные методы контроля качества с помощью приборов, таких как перетромметры и текстуроанализаторы.

Создание инструментальных методик имеет два направления: точное моделирование условий нагружения образцов, соответствующих требованиям нормативно-технической документации и применение специально разработанных методов нагружения, которые дают результаты, имеющие тесную корреляционную связь с контролируемыми параметрами качества и приемлемы для оценки качества [1].

Реализуемый в структуромере мониторинг силы на инденторе и деформации пробы за счет перемещения индентора с высокой дискретностью дают возможность получать зависимости силы от деформации и деформации от времен. Программное обеспечение прибора, а также специально разработанные компьютерные приложения, позволяют выполнять анализ данных на уровне, соответствующем современным возможностям компьютерной техники [3]. В перечне объективных показателей структуромера содержатся: твердость и индекс твердости; деформационные характеристики; количество механической энергии, затрачиваемой на сжатие; эластичность; когезия; прочность; пережевываемость; модуль упругости; коэффициент прессования; коэффициент потери сжимаемости;

Быстродействие прибора (до 20 измерений в секунду) дают возможность изучать релаксационные процессы в первые секунды после начала и получать информацию, по меньшей мере в трех стадиях процесса до 1 секунды, до 10 с и до 100 с [4].

Конструкция структуромера стала предметом разработки компьютерной модели прибора на основе технологии цифровых двойников [2].

Таким образом, исследования позволили объединить ряд показателей структурно-механических и реологических свойств пищевых продуктов и полуфабрикатов в показатели текстуры и сформулировать целевые показатели для дальнейшего совершенствования методов объективного контроля и оценки показателей качества на основе компьютерного моделирования.

1. А.С. Максимов, В.Я. Черных. Разработка компьютерной модели прибора «Структуромер СТ-2» // Сборник научных докладов IV Международной специализированной конференции-выставки - Москва: ФГБОУ ВО "Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)", 2023. – С. 265-275. – EDN AJPCNL
2. A.S.Maksimov Rheology simulator/ AIP Conf. Proc. 2478, 030007 (2022) DOI: 10.1063/5.0100421
3. А.С. Максимов Программное обеспечение прибора "Структуромер СТ-2" для определения реологических характеристик пищевых сред // Управление реологическими свойствами пищевых продуктов – Москва: КТ "Буки-Веди", 2019. – С. 29-31. – EDN CBIRJX.

4. А.С. Максимов, К.В. Стипанюк. Визуализация анализа данных, полученных на приборе "Структурометр СТ-2" при исследовании релаксации напряжений // Управление реологическими свойствами пищевых продуктов – Москва: Буки Веди, 2017. – С. 19-23. – EDN YMYPCN.

РЕОЛОГИЯ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

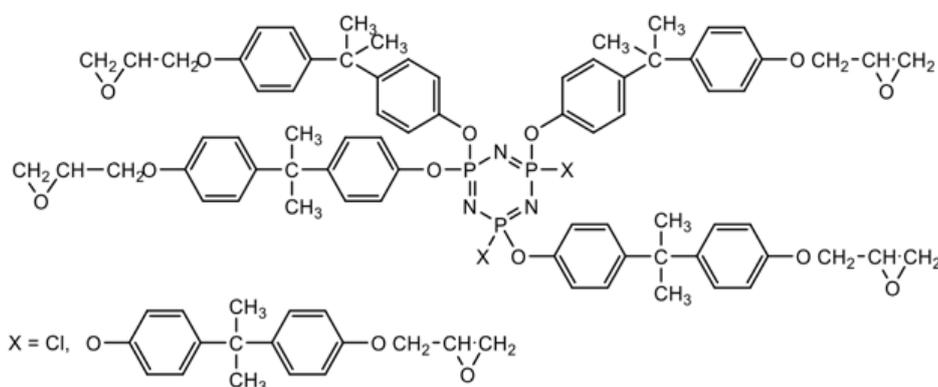
Малаховский С.С.*, Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

*y.vinchiguerra@mail.ru

Эпоксидные циклофосфазеновые смолы, концевые функциональные группы которых представлены глицидиловыми, представляют интерес для разработки композиционных матриц как с точки зрения повышения огнестойкости полимера без значительного присутствия галогенов, так и с точки зрения повышения теплостойкости за счет образования более жесткой трехмерной структуры из фосфазенового кольца и ароматических фрагментов, входящих в состав соединения. Такой тип модификаторов относится к структурным, совместимый со связующим олигомер встраивается в сетку химических связей. К несомненным достоинствам таких смол можно отнести термические свойства. Основным недостатком фосфазеносодержащих эпоксидных смол является их высокая вязкость, что значительно затрудняет переработку.

В исследовании использовалась эпоксидиановая смола марки ЭД-20 – одна из наиболее распространенных низковязких эпоксидных смол. В качестве сшивающего агента был выбран ароматический амин горячего отверждения – 4,4-диаминодифенилметан (ДДМ), который вводили в связующие в стехиометрическом количестве. В качестве модификатора была задействована эпоксифосфазеновая смола марки PNA-1-50, представляющая собой равновесную смесь диглицидилового эфира дифенилолпропана и эпоксифосфазенового дианового эпоксидного олигомера общей формулы:



Наибольший интерес представляет композиция с содержанием 60 масс.ч. эпоксифосфазенового модификатора на 100 масс.ч. смолы ЭД-20: она обладает высоким значением ударной вязкости (10,3 кДж/м²) и температурой стеклования на 11% выше, чем у немодифицированной смолы ЭД-20. Разработанное связующее рекомендуется использовать для производства армированных композиционных материалов с повышенной температурой стеклования. Свойства полученных

эпоксидных полимеров исследовали методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе NETZSCH DMA Gabo Eplexor при скорости нагрева 2°C/мин, частоте 1 Гц по трехточечной схеме нагружения (ГОСТ Р 56753-2015). Исследования реологических свойств проводили на реометре Kinexus Ultra+ Netsch на измерительной геометрии плоскость-плоскость в режиме постоянного сдвига с постоянной скоростью сдвига (0,1 с⁻¹) во избежание срыва потока до достижения точки гелеобразования. Были получены значения времен гелеобразования ($\tau_{\text{гел}}$), кинетические константы нарастания вязкости (k_{η}), значения энергий активации для связующих ($E_{\text{акт}}$), которые были рассчитаны по константе нарастания вязкости и по времени гелеобразования и оказались достаточно близкими (табл. 1).

Таблица 1. Реологические характеристики исследуемых составов

Состав	Т, °С	$\tau_{\text{гел}}$, мин	k_{η} , мин ⁻¹	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	
				по k_{η}	по $t_{\text{гел}}$
ЭД-20 (100 масс. ч.) + ДДМ (24,4 масс. ч.)	110	25	0,20387	52,5±0,9	30,9±1,7
	130	15	0,42335		
	150	10	0,97113		
PNA-1-50 (100 масс. ч.) + ДДМ (22,4 масс. ч.)	110	9,5	0,49532	42±1,3	30,9±0,2
	130	5,5	0,72961		
	150	3,0	1,75681		
ЭД-20 (100 масс. ч.) + PNA-1-50 (60 масс. ч.) + ДДМ (37,8 масс. ч.)	110	22,5	0,20074	53,5±1,1	38,7±2,2
	130	14,0	0,44043		
	150	9,0	0,89947		

Введение PNA-1-50 в состав эпоксидной смолы ЭД-20 не снижало технологичность исходного связующего: вязкость всех связующих на основе ЭД-20 практически одинакова в условиях отверждения. При модификации ЭД-20 (100 масс.ч.) эпоксифосфазеном (60 масс.ч.) время гелеобразования изменялось незначительно.

Стерический фактор, связанный с большим количеством ароматических ядер в молекуле фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера, может способствовать замедлению процесса отверждения связующего, и, как следствие, к недоотверждению системы и повышению ударной вязкости. Однако, при введении модификатора в связующее не происходит снижения плотности сшивки и температуры стеклования. По данным динамического механического анализа установлено, что введение эпоксифосфазенового модификатора в смолу ЭД-20 способствует повышению температуры стеклования в сторону отвержденной эпоксифосфазеновой смолы. Температуры стеклования, которые определяли по максимуму тангенса угла механических потерь, коррелировали с данными, полученными по модулю накопления. Очевидно, фрагменты трехмерной сетчатой структуры, образующиеся при введении эпоксифосфазена PNA-1-50 в эпоксидную матрицу, могут являться диссипаторами энергии ударного воздействия.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ ХИРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ БИНОЛА

Миронова М.В.*, Мерекалов А.С., Шандрюк Г.А., Тальрозе Р.В.

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

*mvmironova@ips.ac.ru

В настоящей работе основное внимание уделено новому многофункциональному хиральному соединению – производному бинола, 6,6'-([1,1'-бинафталин]-2,2'-диилбис(окси))дигексановой кислоты (BNODHA). Такое соединение можно рассматривать как хиральную добавку к жидким кристаллам благодаря его высокой удельной оптической активности.

Изучены диэлектрические и реологические свойства BNODHA. Для анализа диэлектрических процессов использовали общую модельную функцию, предложенную Гавриляком и Негами [1]. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости имеет пикообразную форму, а ϵ' резко возрастает с ростом температуры вблизи температуры стеклования. Реологические измерения показывают, что вязкость системы сильно возрастает с приближением температуры к T_g . Температурная зависимость релаксационных процессов описывается уравнением ВЛФ [2].

Значение температурного фактора сдвига хорошо согласуется с соотношением времени диэлектрической релаксации, оцененным при той же температуре (рис.1). Такое соответствие реологических и диэлектрических данных указывает на схожие механизмы релаксации.

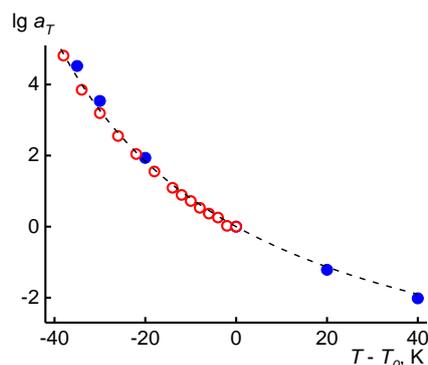


Рис. 1. Температурная зависимости времён релаксации BNODHA, полученная реологическим и диэлектрическим методами.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХХС РАН

1. Havriliak, S., & Negami, S. (1967). A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8, 161-210.
2. Williams, M. L., Landel, R. F., & Ferry, J. D. (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical society*, 77(14), 3701-3707.

РЕОКИНЕТИКА СШИВКИ СМЕСЕЙ ПОЛИИЗОПРЕНА И MQ-СОПОЛИМЕРОВ

Миронова М.В.*, Куличихин В.Г.

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

*mvmironova@ips.ac.ru

MQ смолы зарекомендовали себя как перспективные наполнители для получения молекулярных композитов на основе силиконовых и карбоцепных каучуков [1, 2]. В представленной работе MQ-сополимеры играли роль сложного наполнителя с неорганическим ядром (Q-звено) и органической оболочкой (M-звено). В качестве наполнителей были использованы сополимеры, в которых соотношение M и Q единиц составляло 1:2, 1:3 и 1:4. Варьирование соотношения звеньев M и Q, и, следовательно, пропорции неорганической и органической составляющей ядро/оболочка, позволяет управлять свойствами наполнителя [3]. В данной работе использовали MQ-сополимеры с метильными и децильными концевыми группами и низкомолекулярный полиизопрен (ПИ).

Важным фактором, влияющим на использование MQ-сополимеров в качестве наполнителя карбоцепных эластомеров, является оценка реологических характеристик в процессе сшивки наполненного ими каучука. В работе были оценены основные реокинетические параметры. Изменение вязкостных и вязкоупругих свойств системы регистрировались в изотермических условиях и в условиях непрерывного возрастания температуры. Время гелеобразования было определено в режиме сдвигового деформирования путем экстраполяции зависимости обратной вязкости от времени (рис.1).

Однако анализ процесса сшивки в режиме непрерывного сдвигового деформирования имеет очевидные ограничения – эксперимент можно вести только до тех пор, пока материал сохраняет текучесть, и значения вязкости не выходят за пределы измерительных возможностей реометра. С этой точки зрения более предпочтительным и информативным оказывается динамический (осцилляционный) режим, позволяющий наблюдать изменения системы не только на начальном этапе сшивки/отверждения, но на протяжении всего процесса. В этом случае оценка времени гелеобразования основано на определении точки кроссовера тангенса угла механических потерь в широком частотном диапазоне (рис.2).

Положение точки гелеобразования ожидаемо зависело от температуры эксперимента. Увеличение доли неорганической составляющей в MQ-сополимерах от 1:2 до 1:4 привело к увеличению времени сшивания (смещению геле-точки) и росту модуля упругости сшитого композита.

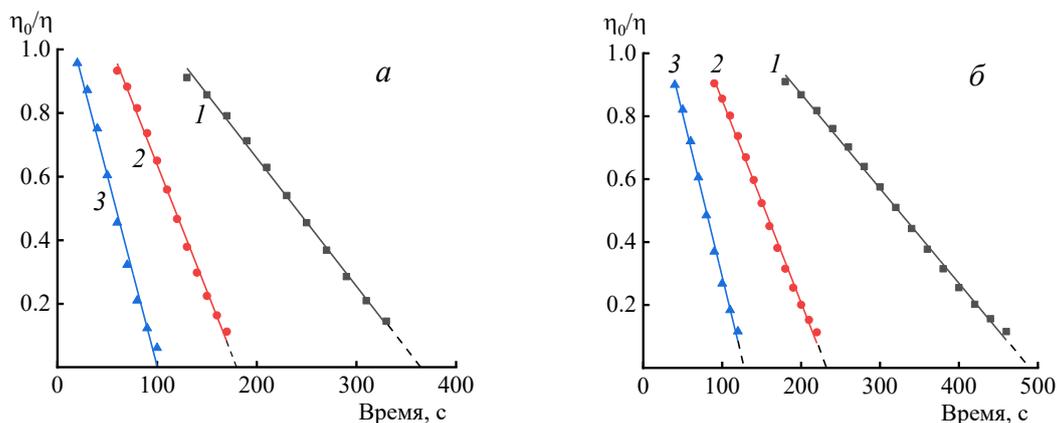


Рис. 1. Определение положения гель-точки ПИ (а) и композиций ПИ/МҚ-сополимер, МҚ 1:4 (б) в сдвиговом режиме при температурах 100 (1), 110 (2) и 120°С (3)

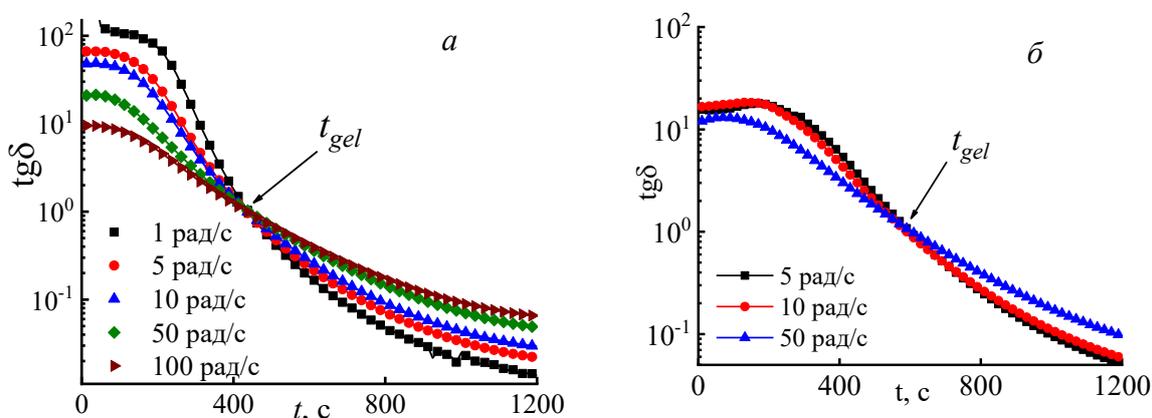


Рис. 2. Определение положения гель-точки композиций на основе ПИ (а) и ПИ/МҚ-сополимер, МҚ 1:4 (б) динамическим методом при $T=100^\circ\text{C}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00105)

1. E. Tatarinova, N. Vasilenko, and A. Muzafarov, Synthesis and properties of MQ copolymers: current state of knowledge. *Molecules* 22, 1768 (2017).
2. I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Gorodov, et al, New principles of polymer composite preparation. MQ copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers. *Polymers* 13, 2848 (2021).
3. M. V. Mironova, I. B. Meshkov, V. G. Kulichikhin, and A. M. Muzafarov Effect of the chemical nature of MQ copolymers on the rheological properties of compositions on their basis, *INEOS OPEN* 6, 114 (2023).

СТРОЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ СМЕШЕНИЕМ ПОЛИКАРБОНАТА НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛА А И ПОЛИЭТИЛЕН- И ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Михайлов П.А. *, Миронова М.В., Куличихин В.Г.

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

*pmih@ips.ac.ru

Крупнотоннажные полиэфиры - поликарбонат (ПК) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ) ежегодно превращаются в миллионы тонн отходов, поэтому задача рециклинга этих полимеров стоит достаточно остро. Вместе с тем, полимерные отходы зачастую поступают в смешанном виде, а их сортировка является затратной операцией, поэтому переработка смесей полимеров без разделения во вторичные изделия выглядит предпочтительней. Одной из основных проблем использования вторичных полимеров для повторного производства изделий является ухудшение характеристик, связанное со старением полимеров в процессе эксплуатации. В ряде работ показано, что смешение ПЭТФ и ПК позволяет получать материалы с повышенными характеристиками по сравнению с исходными полимерами. Улучшая таким образом характеристики вторичного ПЭТФ и ПК, можно нивелировать их старение. Процесс смешения ПК с ПЭТФ, а также с похожим полиэфиром – полибутилентерефталатом (ПБТ), является реактивным.

Изначально реактивное смешение ПК с ПЭТФ и ПК с ПБТ рассматривалось как переэтерификация. Позже в ряде работ было установлено, что реактивное смешение ПК и ПБТ является преимущественно переэтерификацией, а при смешении ПК и ПЭТФ образуются полиэфиры с некоторым количеством простых эфирных связей. Несмотря на это, в литературе последних 10-15 лет можно найти массу противоречивых данных о строении макромолекул реактивных смесей ПЭТФ-ПК.

В настоящей работе были получены реактивные смеси ПБТ-ПК (50/50 по массе) и ПЭТФ-ПК (70/30 по массе) при различных температурах и различной продолжительности смешения. Методом ЯМР было установлено строение макромолекулярных цепей, включая, молярное соотношение различных звеньев. Реактивные смеси можно охарактеризовать как блочные сополимеры, состоящие из блоков исходных ПЭТФ (ПБТ) и ПК, соединённых между собой гетеродидами. Гетеродидады также могут прореагировать с образованием триад, например, последовательностей «бисфенол А» – «терефталевая кислота» - «бисфенол А». Подобные продукты реактивного смешения обнаружены в спектрах ЯМР. Количество этих звеньев незначительно из-за невысокой вероятности их образования.

Для смесей ПЭТФ-ПК характерно образование только звеньев бисфенол А терефталата и простых эфирных звеньев бисфенилового А эфира этиленгликоля, сопровождаемое выделением диоксида углерода и этиленкарбоната. В случае смешения ПБТ и ПК образуются только сложноэфирные звенья бутиленкарбоната и бисфенол А терефталата.

Механические испытания образцов реактивных смесей ПБТ-ПК и ПЭТФ-ПК показали, что в большинстве случаев они обладают более высокой прочностью и модулем упругости, по сравнению с исходными ПЭТФ, ПБТ и ПК. При этом доля гетерофаз, которые образуются вследствие взаимодействия макромолекулярных цепей ПБТ (ПЭТФ) и ПК, относительно слабо влияет на механические характеристики сополимеров, но приводит к увеличению температуры стеклования, снижению температуры плавления и степени кристалличности. При высоком содержании гетерофаз реактивные смеси приобретают свойства ПК растворяются в хлороформе с образованием прозрачных растворов.

Приведенная вязкость (при концентрации 0,5 г/дл) реактивных смесей ПЭТФ-ПК имеет тенденцию к небольшому увеличению с ростом времени перемешивания и температуры. Для одного из образцов, полученного путем смешения при температуре 290°C в течение 20 минут, резко увеличилась приведенная вязкость (с 0,7-0,8 г/дл до 1,36 г/дл). Прочность и относительное удлинение этого образца оказались существенно ниже остальных образцов и исходных полимеров. Это позволяет предположить, что при высоких температурах происходит сшивание компонентов. Этот эффект планируется исследовать методом ЯМР.

Реологические исследования продемонстрировали снижение вязкости расплава реактивных смесей по сравнению с исходным ПК, а в некоторых случаях ПЭТФ и ПБТ, что может быть обусловлено влиянием гетерофаз в макромолекулах, которые химически не являются исходными ПК и ПЭТФ (ПБТ), имеют иное строение, влияя на гибкость макромолекул и, опосредованно, на макроскопические свойства реактивных сополимеров.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХС РАН

ПЕРЕХОД ОТ ВЯЗКОУПРУГОЙ ЖИДКОСТИ К ЖИДКОСТИ С ПРЕДЕЛОМ ТЕКУЧЕСТИ В РАСТВОРАХ ПОЛИСАХАРИДА ПРИ ВНЕДРЕНИИ СЕТКИ ЧАСТИЦ АНИЗОТРОПНОЙ ФОРМЫ

Молчанов В.С. *, Глухова С.А., Сторожук А.П., Прокопиев И.В., Филиппова О.Е.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

**molchan@polly.phys.msu.ru*

Комплексные жидкости на основе полимеров и коллоидных частиц находят широкое применение благодаря вариативности реологических свойств. В частности, жидкости с пределом текучести используются в качестве чернил для экструзионной 3D-печати. 3D-печать позволяет получать изделия путем послойного добавления материала и способна экономить ресурсы и обеспечивать безотходное производство, что важно не только с экономической, но и с экологической точки зрения. С экологической точки зрения также важно разработать 3D-печать из натуральных биоразлагаемых полимеров, которые по окончании использования не будут загрязнять окружающую среду. К таким полимерам относятся, в частности, полисахариды. 3D-печать полисахаридными гелями перспективна для создания мягких актуаторов и для биомедицинских приложений.

Одним из наиболее перспективным методом 3D-печати полимерных гелей является послойная экструзия благодаря своей простоте, низкой стоимости и высокому качеству печати. Однако было обнаружено, что изделия, полученные из однокомпонентных гидрогелей, характеризуются низкой механической прочностью. Проблемы могут быть решены путем введения неорганических наноматериалов в полимерную матрицу.

Для создания сеток, используемых в качестве чернил для 3D-печати, были использованы натуральные компоненты: полисахарид альгината натрия и нанотрубки глины галлуазит. При концентрации нанотрубок, превышающей концентрацию их перекрытия, были получены двойные сетчатые структуры, в которых полимерная сетка зацеплений объединена с сеткой из неорганических наночастиц. Жидкости с пределом текучести образовались даже без добавления сшивателя. Были определены условия получения систем с реологическими свойствами, соответствующими экструзионной 3D-печати.

*Работы выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда
(проект № 23-13-00177).*

МЕТАТЕЗИСНЫЕ И ГИДРИРОВАННЫЕ ОЛИГОМЕРЫ 5-*n*-АЛКИЛНОРБОРНЕНОВ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

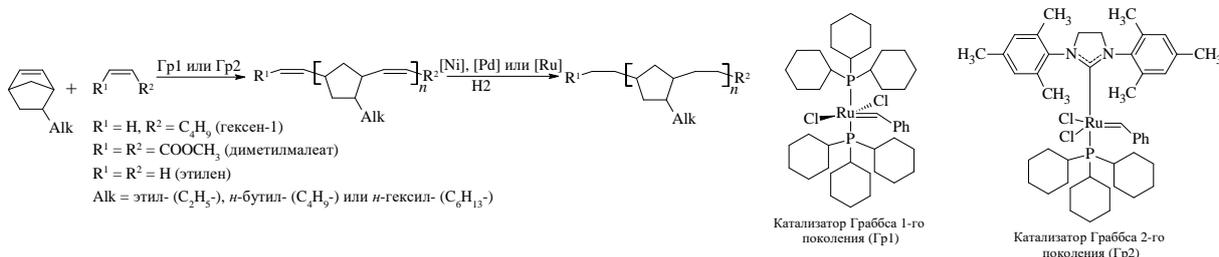
Наземутдинова В.Р., Жигарев В.А., Ильин С.О., Моронцев А.А.*, Возняк А.И.,
Садовников К.С., Бермешев М.В.

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

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

Одним из применений разветвленных олигомеров, в частности, α -олефинов является использование их в качестве синтетических масел [1], что, вероятно обусловлено рядом ключевых факторов, важнейшими из которых являются большое число разветвлений в основной цепи и большая длина бокового заместителя. Аналогичными по строению будут являться олигомеры *n*-алкилзамещенных норборненов. Несмотря на то, что примеры высокомолекулярных метатезисных и гидрированных поли(5-*n*-алкил-2-норборненов) [2], полученных, в том числе, в присутствии агентов передачи цепи известны [3], олигомерные продукты 5-*n*-алкил-2-норборнена получены не были. Также отсутствуют данные о влиянии молекулярной массы (степени полимеризации) данных соединений на их физико-химические свойства. Поэтому целью данной работы является разработка методов получения метатезисных олигомеров 5-этил-, 5-*n*-бутил- и 5-*n*-гексил-2-норборненов по реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии агента передачи цепи (гексена-1, этилена и диметилмалеата), и последующего гидрирования ненасыщенных продуктов как в результате тандемного синтеза, так в присутствии Ni и Pd катализаторов, а также установление влияния степени полимеризации выделенных олигомеров на их физико-химические, в частности, термические и реологические свойства.

Исходные 5-этил-, 5-*n*-бутил- и 5-*n*-гексил-2-норборнены были получены по реакции Дильса-Альдера в 2-х кратном избытке соответствующего α -олефина при температуре 180-220°C в течение 8-12 часов. Метатезисную полимеризацию проводили под действием катализатора Граббса 1-го (Гр1) и 2-го (Гр2) поколения в присутствии агента передачи цепи (гексена-1, этилена и диметилмалеата) в среде ТГФ при различном соотношении исходных реагентов, времени и температуре реакции:



Продукты метатезисной олигомеризации и последующего гидрирования выделяли очисткой от катализатора и последующей отгонкой легкокипящих компонентов в вакууме. Препаративной ГПХ удалось выделить ряд фракции с различной степенью полимеризации. Строение олигомеров исходной метатезисной и гидрированной смесей, а также выделенных фракций подтверждали данными ^1H и ^{13}C ЯМР, ^1H - ^{13}C HSQC, и ^1H - ^{13}C H2BC спектроскопиями. Все продукты были охарактеризованы с помощью ГПХ, ДСК, ТГА, и проведено исследование их реологических свойств. На основании интегральной интенсивности протонов концевых групп ненасыщенных продуктов (рис. 1) была определена степень их полимеризации и молекулярные массы, которые совпали со значениями, полученными по данным ГПХ [4]. Степень гидрирования определяли на основании интегральной интенсивности остаточных протонов двойных связей. Показано, что температура стеклования и вязкость полученных олигомеров понижается вместе с уменьшением степени полимеризации продуктов.

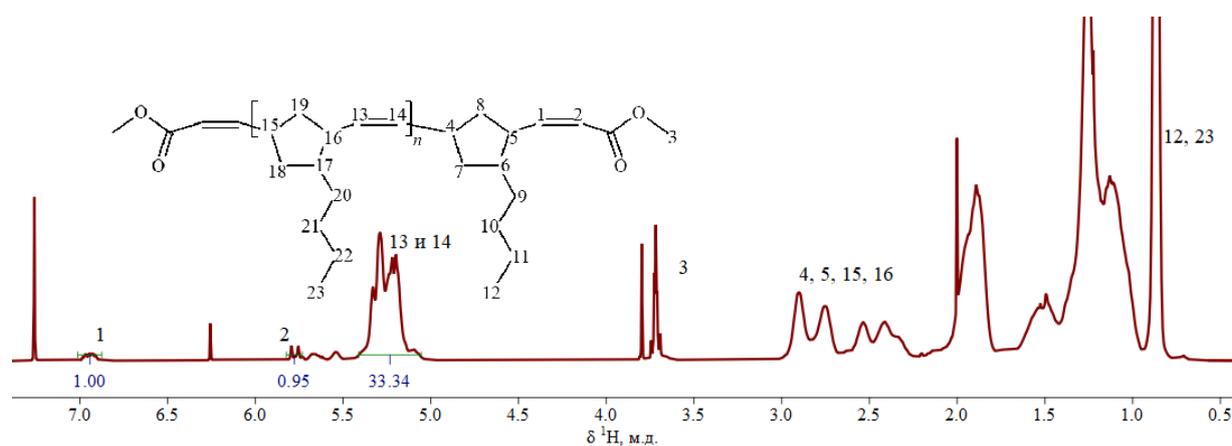


Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР продукта метатезисной полимеризации 5-*n*-бутил-2-норборнена под действием катализатора Граббса 2-го поколения в присутствии диметилмалеата.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект № 23-73-00126).*

1. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 549. P. 40.
2. Hatjopoulos J.D., Register R.A. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 10320.
3. Seo J.Y., Kang S.H., Lee M.R., et al. // Macromol. Res. 2022. V. 30. P. 205.
4. Stepanyants V.R., Nazemutdinova V.R., Zhigarev V.A., et al. // Polym. Sci. Ser. B. 2023. V. 65. P. 760.

ДИЛАТАЦИОННАЯ РЕОЛОГИЯ СМЕШАННЫХ МОНО- И МУЛЬТИСЛОЕВ ФИБРИЛЛ β -ЛАКТОГЛОБУЛИНА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Носков Б.А.*, Цыганов Е.А., Быков А.Г.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

[*b.noskov@spbu.ru](mailto:b.noskov@spbu.ru)

Добавки полиэлектролитов могут существенно увеличить прочность тонких слоев фибрилл, используемых, в частности, для стабилизации пен и эмульсий [1]. В то же время о взаимодействии фибрилл с полиэлектролитами на границе между флюидными фазами известно крайне мало. В данной работе для исследования адсорбционных слоев смеси фибрилл бета-лактоглобулина и полистиролсульфоната натрия используются методы поверхностной дилатационной реологии вместе с атомно-силовой микроскопией [2]. Адсорбция комплексов фибрилл и полиэлектролита происходит медленнее адсорбции отдельных компонентов, приводя к росту динамической поверхностной упругости. Атомно-силовая микроскопия указывает на образование сетки фибрилл у межфазной границы в этом случае. Последовательная адсорбция полиэлектролита и фибрилл приводит к образованию полислоев, состоящих из нескольких двойных слоев противоположно заряженных молекул ПСС и фибрилл БЛГ. Свойства полислоя из двух двойных слоев значительно отличаются от свойств более толстых полислоев, по-видимому, в результате образования более компактной структуры в последнем случае в согласии с предшествующими результатами для слоев на основе ПСС [3]. При увеличении числа двойных слоев до пяти упругость полислоя увеличивается до 250 мН/м, что объясняет высокую устойчивость пенных и эмульсионных пленок при формировании полислоя полиэлектролит – фибриллы на их поверхностях и указывает на возможность создания прочных микрокапсул на основе белковых фибрилл.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФ № 24-13-00261.

1. Peydayesh M., Kistler S., Zhou J. et al // Nat. Commun. 2023. V. 21. P. 1848.
2. Bykov A.G., Loglio G., Miller R. et al // Colloids Int. 2024. submitted.
3. Pivard S., Jacomine L., Kratz F.S. et al // Soft Matter, 2024. V. 20. P. 1347.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВИНОГРАДОВА- ПОКРОВСКОГО И СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИХ И НЕКОТОРЫХ НЕОДНОРОДНЫХ ТЕЧЕНИЙ

Павлюк Ю.А.^{1*}, Малыгина А.С.², Вайцель Д.Э.¹, Пышнограй Г.В.³

¹*Алтайский государственный педагогический университет, Барнаул*

²*Алтайский государственный университет, Барнаул*

³*Алтайский государственный технический университет, Барнаул*

[*pawlyk1996@yandex.ru](mailto:pawlyk1996@yandex.ru)

Учет множества времен релаксации представляет собой ключевую задачу в реологии полимеров. Применение многомодового подхода необходимо даже для разбавленных растворов монодисперсных полимеров, так как их молекулы имеют цепочечную структуру. Исследования показывают, что время релаксации моды уменьшается пропорционально квадрату ее номера, что соответствует «раузовскому» поведению. Однако с увеличением концентрации полимерного раствора происходит усложнение динамики, связанными с перепутанностью и сцеплением молекул, в результате чего возникают «сверхмедленные» релаксационные процессы, и дополнительно формируются новые члены в уравнении для тензора напряжений.

Для полидисперсных и разветвленных полимеров возрастает значимость учета множественных времен релаксации, усложняя их зависимости. Это подчеркивает необходимость надежной модели для реологии концентрированных полимеров. Мезоскопический подход описывает полимер как систему бусинок (сегментов), соединенных пружинами, с характеристиками, включающими коэффициент трения и размеры клубка.

Таким образом, была предложена новая модификация модел Виноградова-Покровского, с помощью которой было проведено исследование течения полимерного расплава.

Были проанализированы линейные и нелинейные эффекты при одновременном воздействии простого сдвига и одноосного растяжения на образцы из полиэтилена. Модель адекватно описывает частотные зависимости компонент динамического модуля сдвига и переходные процессы в сдвиговом течении и одноосном растяжении, сопоставленные с экспериментальными данными из литературы. При наложении осциллирующего сдвигового течения на простой сдвиг наблюдаются различные изменения форм верхней и нижней полуволн отклика. Несмотря на то, что предложенная многомодовая модель является развитием теоретических основ, касающихся динамики линейных полимерных цепей, она демонстрирует адекватное

описание нестационарных зависимостей вязкости расплавов разветвленных полимеров от времени в условиях одноосного растяжения.

Также были определены компоненты продольной и поперечной составляющих вектора скорости и выполнено сравнение с экспериментальными данными. Исследовано влияние молекулярной структуры полимера на особенности течения. Обнаружено, что при течении полимера с разветвлённой структурой возникает вторичный поток, отсутствующий при течении линейного полимера. Основным фактором, определяющим этот эффект — время релаксации полимерного образца. Течение разветвлённого полимера также отличается непараболическим профилем скорости, который более выражен по сравнению с линейным полимером.

Проведено сравнение гидродинамических свойств полимерных расплавов при различных температурах в сходящемся канале с прямоугольным сечением. Показано, что при резком сужении канала образуется вихревой поток, размер которого увеличивается при повышении температуры расплава, что подтверждается экспериментами.

Также изучено изменение размеров вихревой области в зависимости от расходных характеристик. Установлено, что повышение объёмного расхода полимерного расплава до достижения точки максимума приводит к более быстрому затуханию вихря. Однако несмотря на то, что размеры вихря уменьшаются с увеличением температуры, скорость этого уменьшения замедляется при увеличении расхода.

Исследовано влияние параметров наведенной анизотропии на профиль продольной скорости. Нулевые значения соответствуют течению ньютоновской жидкости. Однако, при увеличении значений параметров анизотропии поведение жидкости всё больше отклоняется от параболического профиля.

Таким образом, новая версия модели служит надёжной основой для более сложных реологических исследований, включая взаимодействие в геометрически сложных потоках. Полученные результаты демонстрируют эффективность применения реологической модели Виноградова-Покровского для описания течения полимерных расплавов в областях со сложной геометрией. Разработанная модель может стать основой для будущих исследований.

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ФОРМОВАНИЯ НА
РЕОЛОГИЮ РАСТВОРОВ ПАН В NMMO, МОРФОЛОГИЮ И
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН**

Пальчикова Е.Э.^{1*}, Макаров И.С.¹, Виноградов М.И.¹, Исаков Р.М.²,
Шамбилова Г.К.³, Куличихин В.Г.¹

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

²*Атырауский университет нефти и газа им. С.Утебаева, Казахстан*

³*Атырауский университет им. Х.Досмухамедова, Казахстан*

*shatokhina@ips.ac.ru

Полиакрилонитрил (ПАН) – современная основа высокопрочных углеродных волокон (УВ). Основные стадии получения таких волокон от молекулярного уровня до промышленного производства хорошо известны. Получаемые из ПАН УВ, известные своей высокой прочностью и легкостью, химической стойкостью, термическими свойствами сегодня являются неотъемлемой частью различных отраслей - от аэрокосмической до спортивной. Однако за выдающейся прочностью стоит сложный процесс производства, в котором ключевую роль играет сам полимер и метод его переработки в волокна.

Исследованный ПАН представляет собой линейный тройной сополимер акрилонитрила, метилакрилата и метилсульфоната. Обычно для получения волокон ПАН используется метод формования из растворов, так как ПАН данного состава не образует стабильные расплавы. Для получения растворов ПАН используют высокополярные апротонные растворители, такие как ДМСО, ДМФА и ДМА. Однако эти растворители имеют несколько недостатков: токсичность, высокая упругость паров, нестабильность получаемых растворов из-за гигроскопичности, сложности регенерации. Эти недостатки стимулировали поиск новых, более эффективных растворителей. Важнейшим результатом такого поиска является N-метилморфолин-N-оксид (NMMO) органический растворитель донорного типа. Ранее нами была доказана возможность получения высококонцентрированных (до 56%) растворов ПАН в NMMO. Высокие концентрации ПАН достигаются за счет разработанной специальной стадии твердофазной активации. Суть этой стадии заключается в том, что твердый порошок ПАН под воздействием сдвиговых напряжений и давления взаимодействует с кристаллическим NMMO, формируя Н-комплекс, т.е. "твердый раствор", который при нагревании трансформируется в жидкий и перерабатывается путем непрерывной экструзии в осадительные ванны методом сухо-мокрого формования в волокна. Одним из основных способов изменения морфологии волокон является варьирование условий осаждения полимера из раствора. Для фиксации формы полимерной фазы при

формовании волокон из раствора требуется диффузное удаление растворителя, что приводит к временному градиенту концентрации удаляемого компонента.

В данной работе изучали влияния температуры, природы и состава осадительных ванн на микроструктуру и механические свойства формируемых волокон, полученных из растворов ПАН в NMMO. В зависимости от скорости процесса осаждения волокна в осадительной ванне, т.е. скорости диффузии, осадитель можно разделить на жесткий и мягкий. Показано, что для растворов ПАН в NMMO жестким осадителем является вода. Для смягчения процесса осаждения в осадительную ванну добавлялся растворитель. Увеличение концентрации растворителя в осадительной ванне приводило к снижению скорости выделения полимерной фазы из раствора и формированию меньшего количества дефектов (пор) и их среднего размера по сравнению с жестким осаждением. При содержании NMMO в осадительной ванне более 50% происходит частичное набухание, струи раствора, но не к ее осаждению. Оптимальные осадительные составы (в зависимости от области применения волокон/пленок) содержат от 20 до 40% NMMO. Переход от жестких осадительных ванн к мягким сопровождается изменением механических свойств волокон.

Показано, что при температурах выше 100°C в растворах ПАН в NMMO начинают проходить процессы циклизации, что может приводить к образованию новых химических связей и изменению структуры системы. Важно, что эти процессы не сказались на реологических свойствах растворов, подвергнутых длительному термостатированию при температурах 100-120°C. Из полученных эквипонцентрированных растворов с различной предысторией были сформованы волокна. Несмотря на произошедшие с ПАН при температуре химические превращения, механические свойства полученных волокон оказались достаточно высокими. Мы ожидаем проявление влияния частичной циклизации ПАН в растворе в процессах термоокисления и карбонизации таких волокон.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА МЕДЛЕННОЙ КОАГУЛЯЦИИ ДИСПЕРСИЙ Na+-МОНТМОРИЛЛОНИТА МЕТОДОМ РОТАЦИОННОЙ ВИСКОЗИМЕТРИИ

Покидько Б.В.^{1*}, Дулина О.А.²

¹*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии*

Российской академии наук, Москва

²*Московский технологический университет, Москва*

*pokidko2000@mail.ru

Монтмориллонит – наиболее распространенный минерал группы смектитов – относящихся к классу слоистых алюмосиликатов – является основным, породообразующим минералом бентонитовых глин, крупнотоннажно применяемых в различных областях промышленности. Благодаря уникальному кристаллическому строению, пластинчатой форме первичных частиц, представляющих собой природные наночастицы, наличие перманентного отрицательного заряда монтмориллонит проявляет способность к структурообразованию в водных дисперсиях. Способность монтмориллонита к формированию тиксотропных псевдопластичных структурированных жидкостей в водной среде широко используется при получении буровых растворов для нефтегазового и горизонтально-направленного бурения [1]. Управление процессом структурообразования за счет изменения различных факторов, включая концентрацию твердой фазы, концентрацию электролита и величину рН позволяет создавать системы, обладающие широким диапазоном различных структурно-механических характеристик [2].

В концентрированных дисперсиях при концентрациях выше порога перколяции (более 2,5% масс или 1% об.) при изменении концентрации индифферентного электролита наблюдается резкое изменение реологических характеристик водных дисперсий монтмориллонита и переход состояния систем от т.н. репульсионных гелей к обычным гелевым структурам, в которых преобладают силы притяжения между частицами (рис. 1).

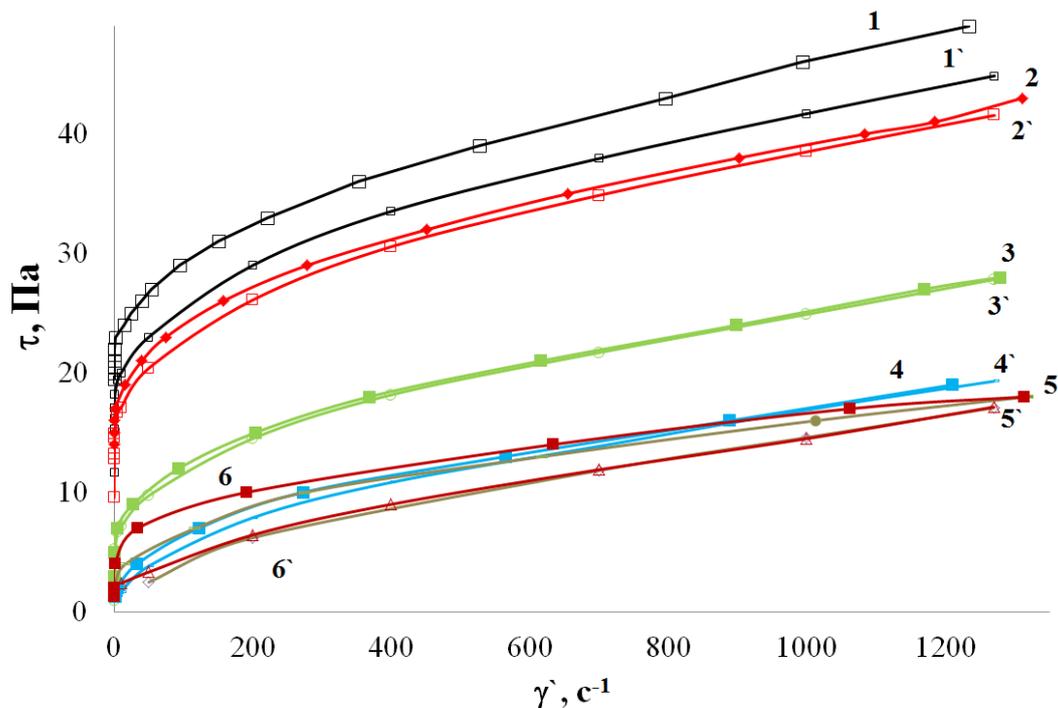


Рис. 1. Кривые течения водных дисперсий Na^+ -монтмориллонита, выделенного из бентонитовой глины месторождения Таганское, респ. Казахстан, 14 горизонт, западный участок). Концентрация твердой фазы – 2,66% (~ 1 об. %), концентрация NaCl: 1,1' - 3,1 мМ, 2,2' - 3,2 мМ, 3,3' - 3,5 мМ, 4,4' - 3,8 мМ, 5,5' - 4,3 мМ, 6,6' - 5,0 мМ. Режимы измерения: 24,5⁰С, 6 мин в (.), Кривые без штриха – восходящие ветви режим SSC, кривые со штрихом – нисходящие ветви, режим CSR).

В докладе представлены экспериментальные результаты определения пороговых значений концентрации электролита, результаты реологического исследования водных дисперсий и обсуждены предполагаемые механизмы агрегации и структурообразования частиц монтмориллонита в водных дисперсиях.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФ №22-17-00252.

1. A practical handbook for drilling fluids processing. Edited by S.Bridges and L.Robinson. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2020. 586 p. Ch.1 Rheology.
2. Handbook of clay science. Sec. ed. Part A. Fundamentals. Edited by F.Bergaya and G. Lagaly. Oxford, UK: Elsevier. 2006. Ch.5 Colloid clay science.

РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИ-ПОЛИЭФИРИМИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Полунин С.В.*, Горбунова И.Ю., Кербер М.Л.

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

*mcnion@gmail.com

Эпоксидные связующие часто модифицируют аморфными термо- и теплостойкими термопластам для повышения их физико-механических характеристик. В качестве модификаторов наиболее часто применяют полисульфон, полиэфиримид и полиариленэфиркетоны. Улучшение прочностных характеристик эпоксидных полимеров при введении термопластов обусловлено образованием новой гетерогенной структуры типа «матрица-дисперсия» или «взаимопроникающие фазы» в зависимости от содержания самого модификатора. В процессе отверждения изначально гомогенная смесь эпоксид-термопласт претерпевает фазовый распад ввиду повышения молекулярной массы олигомера. Это явление можно зафиксировать различными методами исследования.

При исследовании реокинетики отверждения, момент разделения фаз соответствует некоторому снижению сдвиговой вязкости, поскольку вязкий компонент – термопласт – выделяется из реакционной системы, а далее, вследствие продолжающегося процесса отверждения, вязкость снова нарастает. В частности, при 180°C для системы ЭД-20 с 20 массовыми частями полиэфиримида (ПЭИ) удалось зафиксировать разделение фаз в процессе отверждения 4,4'-диаминодифенилсульфоном на 18-ой минуте. Причем константа нарастания вязкости до разделения фаз оказывается меньше, чем в чистом эпоксидном связующем, а после разделения фаз больше. Это свидетельствует о факте замедления процесса отверждения в присутствии ПЭИ до фазового распада и ускорения после.

Дополнительно гетерогенность эпоксидных полимеров с ПЭИ фиксировали методом динамического механического анализа. На зависимости тангенса угла механических потерь от температуры фиксировали два пика, то есть две температуры стеклования (T_g). При этом оказалось, что температура стеклования фазы, обогащенной ПЭИ ниже, чем у самого термопласта ~ на 25°C. Это связано с пластифицирующим действием неотвержденного эпоксидного олигомера на ПЭИ. В качестве подтверждения данного эффекта по уравнению Фокса рассчитали количество термопласта, приняв температуру несшитой смолы -18°C. Полученные значения согласуются с тем, что фаза, обогащена именно ПЭИ, поскольку его содержание в ней составляет 92-95 %.

РЕОКИНЕТИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ Si-ГЛЮКОМАННАН-ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ

Приданкина Д.В.*, Лепехин Е.С., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

*pridasha26@mail.ru

Гидрогели на основе полисахаридов, обладая ценным свойством биорезорбции в физиологических условиях, являются перспективными «саморассасывающимися» материалами медико-биологического назначения. Использование в качестве полимерной матрицы сочетания полисахаридов разной природы, таких как катионогенный линейный хитозан (ХТЗ) и нейтральный разветвленный глюкоманнан (ГМ), обеспечивает поливалентное биологическое действие.

Цель работы – изучение реокинетики гелеобразования Si-глюкоманнан-хитозансодержащих смесевых систем.

Использовали ГМ (1400 кДа) и два образца ХТЗ (40 и 200 кДа, степень деацетилирования 80 ± 2 мольн.%). Гелеобразование проводили в смесевых системах с 0.5–3.0 мас.% суммарным содержанием полисахаридов ($C_{ХТЗ}/C_{ГМ}=10-25$) и 19.3–38.5 мас.% гелеобразователя $Si(OGLy)_4$ ($C_{Si}=0.8-1.6$ мас.%). В качестве модифицирующих добавок вводили 0.5–3.0 мас.% $NH_2(CH_2)_5COOH$ (антифибринолитический агент, регулятор pH), 0.016 мас.% $Na_2B_4O_7$ (антимикотик и комплексообразователь) и 0.03 мас.% NaCl (гелеускоритель).

Реокинетику гелеобразования изучали методом ротационной вискозиметрии при 25 и 37°C. Показано, что свежеприготовленная композиция проявляет свойства умеренно-концентрированных полимерных систем с флуктуационной сеткой зацепления. Процесс гелеобразования (2–17 мин) сопровождается ростом вязкости и появлением на кривой течения структурной ветви за счет формирования неорганической сетки $\equiv Si-O-Si \equiv$ связей. Введение $Na_2B_4O_7$ способствует упрочнению пространственной структуры за счет комплексообразования на маннозном звене. Сравнение структурированных систем, отличающихся молекулярной массой ХТЗ, показывает формирование более прочных и дермоадгезивных гидрогелей на основе ХТЗ-200 и высокомукоадгезивных – на основе ХТЗ-40.

Разработанные композиции (pH=4.7–5.5) могут рассматриваться как быстрогелирующиеся на раневой поверхности материалы с кровеостанавливающим действием и создающие благоприятные условия для регенерации.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ФИБРИЛЛ κ - И β -КАЗЕИНА

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

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

*st068232@student.spbu.ru

Возможность получения нетоксичных фибриллярных агрегатов из самых разных белков и их уникальные физико-химические и биологические свойства открывают возможность для создания новых искусственных функциональных материалов [1]. Получение подобных систем часто сопровождается стадией образования тонких пленок на границе флюидных фаз, в связи с чем требует особого внимания к поверхностным свойствам. Однако, информация о динамических свойствах поверхностных слоев дисперсий фибрилл достаточно ограничена и представлена в литературе в основном для глобулярных белков. Данная работа посвящена исследованию адсорбционных слоев фибрилл κ - и β -казеина – молочных белков, обладающих внутренне неупорядоченной структурой [2].

Динамическое поверхностное натяжение измерялось методом пластинки Вильгельми. Динамическая дилатационная поверхностная упругость определялась с помощью метода осциллирующего барьера. Микроморфология пленок, перенесенных с водной поверхности на поверхность слюды методом Ленгмюра-Шеффера, была исследована атомно-силовой микроскопией (АСМ).

Обнаружено, что зависимости динамической поверхностной упругости от поверхностного давления для растворов нативных κ -казеина и β -казеина имеют немонотонный характер, связанный с вытеснением отдельных участков макромолекул белка в дальнюю область поверхностного слоя.

Исследуемые белки различаются по своей склонности к агрегации. Получение фибрилл проводилось из растворов белков с рН 2 при температуре 90°C в течение 24 - 48 ч. Для κ -казеина длина фибриллярных агрегатов составила несколько микрометров, в то же время фибриллы β -казеина не превышают в длину 1.2 мкм. Полученные дисперсии, вероятно, содержат не только фибриллы, но и полипептиды, образовавшиеся в результате гидролиза белков в кислой среде. Вследствие поверхностной активности таких пептидов динамические поверхностные свойства неочищенных дисперсий фибрилл определяются преимущественно ими, особенно в случае менее склонного к агрегации β -казеина. Вклад фибрилл в динамические поверхностные свойства становится заметнее после проведения очистки дисперсии, когда их относительная концентрация увеличивается. Наибольшие значения динамической поверхностной упругости наблюдались для двукратно очищенных

дисперсий и составили около 50 мН/м, что в 2 раза превышает результаты растворов нативных белков в области локального максимума упругости и в 3 – 4 раза значения вблизи равновесия. Увеличение концентрации очищенных дисперсий фибрилл обоих казеинов приводит к ограниченному росту динамической поверхностной упругости из-за возрастающего влияния примесей. Влияние ионной силы на скорость изменения динамических поверхностных свойств обнаружено только для дисперсий фибрилл к-казеина. На основе полученных результатов был предположен двухстадийный механизм формирования адсорбционного слоя: на первом этапе вероятно адсорбция преимущественно примесных полипептидов, а при больших временах жизни поверхности – фибрилл.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФ № 24-13-00261.

1. Meng, Y., Wei Z., Xue C. // Trends Food Sci. Technol. 2022. V. 121. P. 59.
2. Milyaeva O. Yu., Akentiev A.V., Bykov A.G. et al // Langmuir. 2023. V. 39. P. 15268.

ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НЕНЬЮТОНОВСКИХ СУСПЕНЗИЙ

Родинова В.Д.*, Бибик Е.Е.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

*rodinova.veronika@gmail.com

Деформация суспензии обусловлена исключительно деформацией ее жидкой фазы. Математическим выражением этого тезиса является тождество $\eta\dot{\gamma}=\eta_0g$, утверждающее, что одно и то же сопротивление деформации – напряжение τ может быть, согласно закону внутреннего трения Ньютона, выражено через вязкость η и скорость $\dot{\gamma}$ деформации суспензии $\tau=\eta\dot{\gamma}$ и через вязкость η_0 и скорость деформации g жидкой фазы той же суспензии $\tau=\eta_0g$.

Все имеющиеся теоретически обоснованные уравнения, описывающие течение как структурированных, так и неструктурированных суспензий содержат в своем составе вязкость жидкой фазы η_0 . Это означает, что фактически они в скрытой форме выражают зависимость напряжения или вязкости через скорость деформации жидкой фазы g , которая зависит от доли исключенного объема ϕ . Именно ϕ является параметром для описания неньютоновского поведения, имеющим прозрачный физический смысл.

Ограничение подвижности отдельных частиц может выражаться в их слипании во флокулы, которые становятся основными кинетическими единицами суспензии вместо отдельных частиц. Гидродинамический объем флокул, a , следовательно, и исключенного объема суспензии больше, чем объем твердой фазы. Соответственно, увеличивается скорость деформации жидкой фазы при постоянстве скорости деформации суспензии, a , следовательно, и вязкость. Увеличение скорости деформации суспензии $\dot{\gamma}$ способно вызывать разрушение флокул и уменьшение вязкости. Этот эффект является основой фрактальной модели неньютоновских суспензий.

Существует и другой универсальный механизм уменьшения вязкости структурированной суспензии, не связанный с изменением исключенного объема. Это дисперсия скорости течения фаз суспензии. Эти соображения легли в основу цепочечной модели неньютоновой суспензии. Соответствующее модели реологическое уравнение для разбавленных суспензий совпадает по форме с известной экспериментальной формулой Шведова-Бингама, но отличается тем, что в последней предельное напряжение сдвига является внешним трением, а в уравнении – это внутреннее динамическое трение.

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИ(ДЕЦИЛ)/
ПОЛИ(ПЕНТАФТОРПРОПИЛАКРИЛАТ) – МЕТИЛСИЛОКСАНА НА
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА И ТРАНСПОРТНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН**

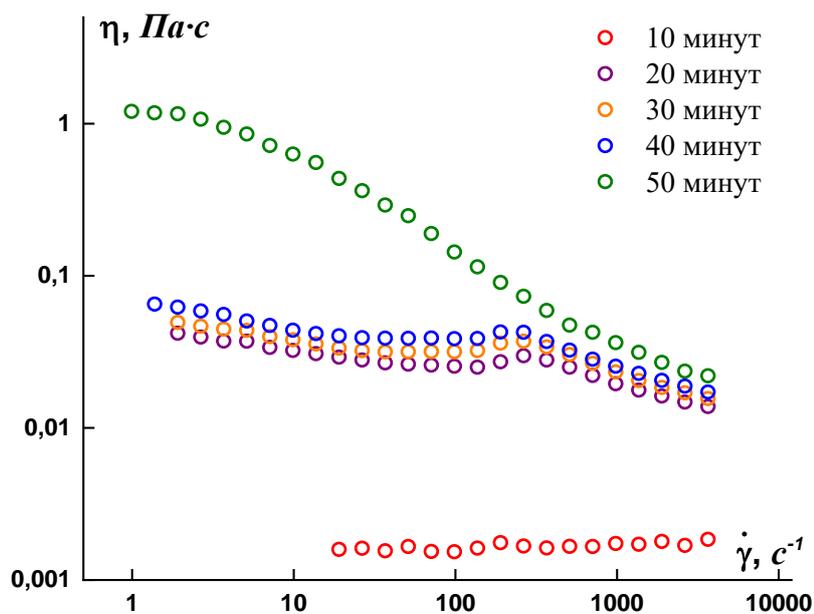
Рохманка Т.Н.*, Грушевенко Е.А., Полякова М.Ю., Голубев Г.С., Борисов И.Л.

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

*rokhmankatn@ips.ac.ru

Получение композиционных мембран является сложной технологической задачей [1]. Для обеспечения высокой проницаемости и селективности таких мембран важным является предварительная подготовка раствора полимера для создания селективного слоя. В данной работе впервые был синтезирован сополимер поли(децил)/поли(пентафторпропилакрилат)-метилсилоксана (C10-F5) с теоретическим соотношением блоков 1:1. Методом ^1H ЯМР спектроскопии показано, что при увеличении времени гидросилилирования готовой реакционной смеси с 10 до 50 мин увеличивается степень замещения связей Si-H, причем степень превращения пентафторпропилакрилата приближается к количественной. Изменение степени гидросилилирования сказывается на характере реологического поведения раствора: за 50 мин растворы полимера переходят от ньютоновской жидкости в гелеобразное состояние, что ключевым образом сказывается на изменении его вязкости и способности к формированию однородного бездефектного покрытия на микрофильтрационной подложке МФФК-1.

Для растворов полимеров, претерпевающих химические изменения, вязкость становится зависящей от скорости сдвига (рис. 1), причем при определенной скорости ($\sim 250 \text{ c}^{-1}$) для времен реакции 20-40 минут на кривых течения появляются слабые максимумы, по-видимому, отражающие появление межмолекулярных контактов, как первой стадии взаимодействия, и их последующее разрушение под влиянием сдвига. С реологической точки зрения это означает суперпозицию дилатансии и псевдопластичности, что характерно для таких «живых» систем. 50-минутное протекание реакции приводит к резкому росту вязкости, причем, в основном, при низких скоростях деформирования, что можно объяснить химической сшивкой сополимера в растворе.



а

Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов 50F5 от продолжительности протекания реакции

На основании данных по морфологии и газопроницаемости мембран был определен оптимальный диапазон вязкости полимерного раствора, позволяющий получать бездефектные композиционные мембраны с минимальным затеканием полимера селективного слоя в поры подложки. Продемонстрирована возможность на основании изменения вязкости полимерного раствора контролировать затекание полимера в поры подложки и толщину формируемого селективного слоя. Выявлено, что вязкость раствора сополимера С10-F5 порядка $\sim 0,005-0,006$ Па·с является наиболее оптимальной для формирования композиционных мембран.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-79-10332.

1. Liang C.Z., Chung T.S., Lai J.Y. // Progress in Polymer Science. 2019. V. 97. P. 101141.

РЕОЛОГИЯ И АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Русинова Е.В.*, Вшивков С.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург

**elena.rusinova@urfu.ru*

Полисахариды и их производные находят широкое применение в различных областях промышленности. Особенно это относится к производным целлюлозы, крахмала и декстрана. Простые и сложные эфиры целлюлозы интересны как сорбенты влаги, на их основе получают пленки с необычными оптическими свойствами. При производстве полимерных пленок, волокон, нитей, мембран используют различные технологические схемы переработки растворов, реализация которых нуждается в детальной информации относительно вязкостных свойств систем в широкой области концентраций и напряжений деформирования. В этой связи результаты реологических экспериментов представляют не только теоретический интерес.

К настоящему времени установлены некоторые теоретические и экспериментальные закономерности по взаимосвязи вязкости с концентрацией, молекулярной массой, температурой и термодинамическим качеством растворителя. Однако при этом рассматриваются, как правило, отдельные представители полисахаридов без сопоставления полученных данных с аналогичными результатами для других полимеров. Количественные соотношения выведены только для разбавленных растворов. Попытки перенесения полученных результатов на концентрированные растворы, как правило, не имели успеха. Это объясняется тем, что в разбавленных растворах температура и другие факторы влияют только на конформацию изолированных макромолекул. В концентрированных растворах в результате взаимодействия между макромолекулами формируется надмолекулярная структура. Различие в структуре разбавленных и концентрированных растворов полимеров предопределяет и принципиальное различие в их реологическом поведении, которое не может быть оценено с помощью одного вида деформирования, поскольку экспериментальные исследования сдвигового течения ограничены проявлением эластичности растворов. Необходимо применять динамические измерения. Работы, в которых использованы и динамические, и стационарные измерения вязкости для ряда растворов полисахаридов с сопоставлением результатов отсутствуют.

Для оценки роли межцепного взаимодействия и структуры растворов большое значение имеет оценка активационных параметров течения, которые, будучи производными вязкости по температуре, являются более чувствительными по отношению к структурообразованию, чем сама вязкость. Такого рода исследования

необходимы как для разработки теории вязкости концентрированных растворов полимеров, так и для практического использования обнаруженных закономерностей.

В связи с этим, в данной работе проведены эксперименты по изучению реологических свойств растворов различных по химическому составу и молекулярным характеристикам производных целлюлозы в зависимости от концентрации, температуры, показателя кислотности среды (рН) в режимах стационарного сдвигового течения и динамических измерений. Методами ротационной вискозиметрии в режимах сдвигового деформирования и малоамплитудных гармонических колебаний получены кривые течения, амплитудные и частотные зависимости динамических модулей и комплексной вязкости для растворов диацетата целлюлозы (ДАЦ) и триацетата целлюлозы (ТАЦ) в ДМСО, метилгидроксиэтилцеллюлозы (МГЭЦ) и метилцеллюлозы (МЦ) в воде в диапазоне температур 288-338 К и концентраций 3,0 – 20,0 % масс. Реологические свойства исследовали с использованием реометров Haake MARS и Rheotest RN-4. Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа OLYMPUS BX-51.

Обнаружено, что величина энергии активации течения для всех изученных растворов лежит в диапазоне значений 26-49 кДж/моль. Структурирование растворов, обусловленное наличием НКТР, гелеобразованием или ЖК- переходами приводит к увеличению величины энергии активации течения. Величины энтропии и энтальпии активации течения могут иметь разные знаки в зависимости от того, какие процессы доминируют в температурно-концентрационной области: разрушения исходных структурных элементов раствора или ориентации кинетических сегментов под действием механических напряжений (сдвига или колебаний).

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПРОСТЕЙШИХ АМИНОКИСЛОТ

Смирнова К.А.*, Хижняк С.Д., Пахомов П.М.

Тверской государственный университет, Тверь

*shuhina.kseniya@yandex.ru

Реологические испытания в сочетании со структурными методами позволяют комплексно исследовать вязкостные свойства, особенности формирования надмолекулярных структур и влияние отдельных компонентов на процессы самоорганизации в жидких системах. Явление самоорганизации или самосборки лежит в основе получения большого количества динамичных, многокомпонентных систем из простых молекул. Ранее нами были проведены комплексные исследования исходных водных растворов на основе L-цистеина и нитрата серебра (цистеин-серебряный раствор – ЦСР) [1]. Данные растворы, помимо бактерицидных свойств, в результате процессов самосборки обладали способностью к образованию тиксотропных гелей. В то же время при исследовании вязкостных свойств водного глицин-серебряного раствора (ГСР) не обнаружена способность к гелеобразованию из-за отсутствия SH-группировки в молекуле глицина [2]. Ранее нами [3] установлен факт хорошего смешения водных растворов ЦСР и ПВС, а также возможность получения на основе этих смешанных растворов бактерицидных пленочных материалов.

Целью данной работы является изучение влияния содержания поливинилового спирта (ПВС) на показатели вязкости низкоконцентрированных (~0,01%) водных растворов на основе простейших аминокислот (глицин и L-цистеин).

В настоящей работе для придания пленкообразующих свойств к ЦСР 0,01% был добавлен ПВС ($M_w=8 \cdot 10^4$ г/моль) в концентрациях 1 и 2% в соотношениях 1:4 и 4:1. Также были приготовлены водные растворы глицина (0,01 М), ПВС (1, 5 и 10%) и смешанные растворы глицина и ПВС при объемном соотношении компонентов 1:1. Вязкостные испытания растворов осуществляли с помощью метода ротационной вискозиметрии на приборе «Haake RF-1», а также методом вибрационной вискозиметрии на приборе SV-10 (A&D Company, Япония).

Обнаружено, что при объемном соотношении ЦСР:ПВС, как 4:1, в водном растворе формируется супрамолекулярный тиксотропный гель (рис.1.). В тоже время при соотношении ЦСР:ПВС, как 1:4, в растворе образуется макромолекулярный гель и проявляется четко выраженная способность к пленкообразованию.

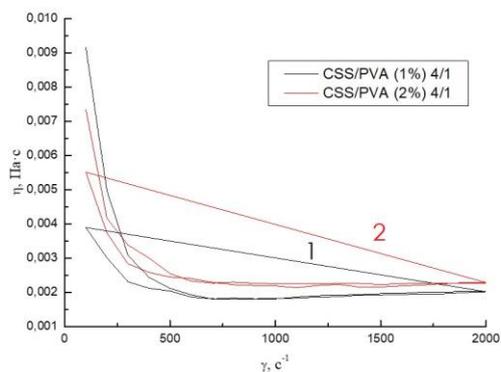


Рис.1. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для растворов ЦСР-ПВС при объемном соотношении 4:1 при концентрации ПВС 1% (1) и 2% (2)

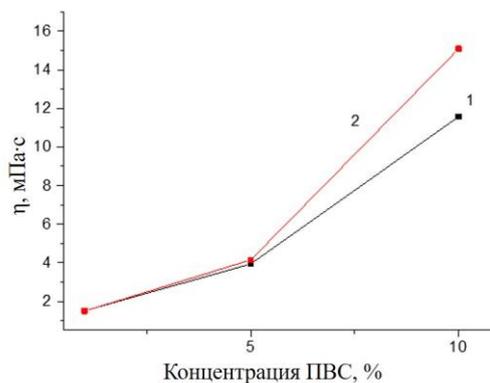


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости систем Gly-ПВС (1) и H₂O-ПВС (2) от состава системы и концентрации ПВС

При исследовании смешанных растворов глицина с ПВС установлено (рис.2), что раствор (зависимость 1) становится менее вязким, по сравнению с водным раствором ПВС (зависимость 2). Уменьшение вязкости смешанного водного раствора (глицин+ПВС), по сравнению с раствором ПВС, обусловлено уменьшением энергии межмолекулярного взаимодействия при наличии глицина, который может выступать в качестве линкера между макромолекулами ПВС. Данный эффект наиболее выражен при высоких концентрациях ПВС в растворе.

1. П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров, Супрамолекулярные гели, Тверской гос. ун-т, Тверь, 2011, 269 с
2. Smirnova, K.A., Khizhnyak, S.D., Ivanova, A.I. et al. // Russ J Appl. Chem. 2023. V.96. №2. 228–236 pp.
3. Vishnevetskii D.V., Laguseva V.S., Ivanova A.I., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. // Fibre Chemistry. 2018. V.50. № 3. P.161

РАЗРАБОТКА НОВОГО КЛАССА ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

Смыслов А.Г. *, Макаров И.С., Виноградов М.И., Черненко Д.Н., Куличихин В.Г.

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

*[*alexsmislov@mail.ru](mailto:alexsmislov@mail.ru)*

Рынок нетканых материалов является динамичным и постоянно растущим. Анализ последних десятилетий показывает, что объем производства нетканых материалов ежегодно растет на десятки процентов. Такая динамика должна сохраниться и в будущем. Доля всех типов нетканых материалов составляет порядка 30% от общего количества производимой в мире текстильной продукции. В настоящий момент в литературе присутствуют данные по получению нетканых полотен с использованием синтетических, искусственных, натуральных волокон. В этих работах описываются методы получения нетканых материалов, свойства исходного сырья и получаемого продукта, отмечаются места применения получаемых материалов и их востребованность в различных отраслях. Синтетические волокна занимают значительную долю при изготовлении нетканых материалов. Однако, с изменением экологической повестки и требований к производствам в последние годы наблюдается повышенный интерес к натуральным и искусственным волокнам, выполненным из возобновляемого сырья, например, к гидратцеллюлозным волокнам. Вискозные волокна, хотя и являются биоразлагаемыми, но процесс их получения является экологически вредным и сопровождается выбросами большого количества опасных веществ, а производство вискозных волокон на территории России в настоящее время прекращено и, по всей видимости, в будущем такие предприятия не появятся по причине непреодолимых экологических требований к процессам такого рода.

В рамках работы впервые получены и исследованы химический состав и структурные особенности волокнистой целлюлозы из льна и конопли. Предложены способы переработки такой целлюлозы с вискозными волокнами в нетканые материалы. Выявлены диапазоны содержания сокомпонентов в полотнах, позволяющие получать полотна с хорошими механическими свойствами. Показано, что из опробованных способов формирования полотен, иглопробивной метод наиболее приемлем. Опираясь на данный метод, были получены нетканые материалы с требуемой геометрией и плотностью (рис. 1).



Рис. 1. Нетканые полотна на основе льняной (а) и конопляной (б) целлюлозы.

Вискозные волокна, используемые в процессе, выполняют роль армирующей и связующей фазы, без которой на сегодня невозможно получить нетканый материал с требуемыми механическими свойствами. Вискозные волокна по своей природе проявляют худшую термостойкость, но при этом позволяют получать такие же значения коксового остатка, как для льна и конопли (рис. 2).

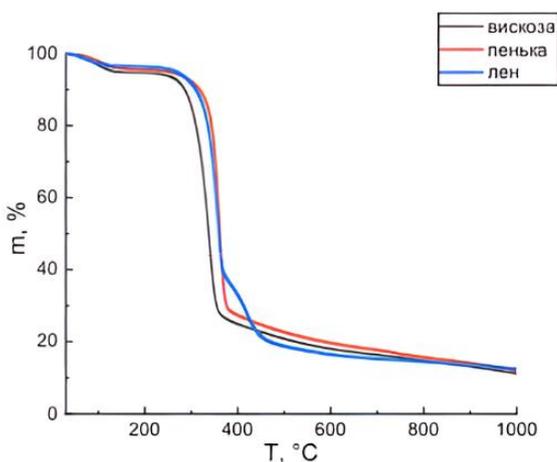


Рис. 2. Кривые ТГА для льняной, конопляной целлюлозы и вискозных волокон.

По совокупности различных показателей состав 70% лубяных и 30% вискозных волокон выбран в качестве наиболее приемлемого для выявления оптимальных составов, которые легли в основу получения полотен на производстве. После получения промышленных полотен их карбонизовали и графитизировали при температурах до 2400°C. Для углеродных полотен выявлены структурные особенности, которые включают присутствие кристаллической и аморфной фазы в образце, с доминированием первой.

Следующим шагом в развитии производства нетканых полотен на основе льняной целлюлозы является замена импортной вискозы на льняной армирующий штапель. С этой целью были получены прядильные растворы льняной целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде и исследованы их реологические свойства (рис. 3).

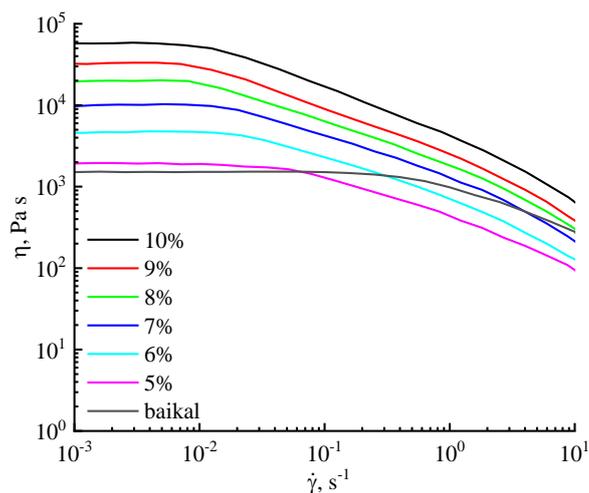


Рис. 3. Кривые течения для растворов льняной целлюлозы в NMMO.

Показано, что высокая степень полимеризации целлюлозы (СП порядка 1000) приводит к высоким значениям вязкости растворов. Оптимальным содержанием полимера в прядильных растворах является 5-6%. Из таких растворов получены сухо-мокрым способом волокна, для которых изучены структурные особенности, механические свойства и активность в армировании нетканых полотен. Первые результаты данного подхода с объединением в одном материале целлюлозы одного и того же происхождения показали его перспективность.

**РАЗРАБОТКА ЛИНЕЙКИ C-SiC ПАСТ
ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ ЗЕЛЕННЫХ ЗАГОТОВОК ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИКИ**

Соболева Т.А.¹, Гареев А.Р.¹, Васильева Е.В.¹, Тимощук Е.И.¹, Хохлов А.В.^{1,2*}

¹ АО «НИИГрафит» (Госкорпорация «Росатом»), Москва

² НИИ механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

*andrey-khokhlov@ya.ru

3Д-печать зеленых заготовок изделий из керамики с последующей технологической обработкой (полимеризацией, карбонизацией и силицированием) – новый перспективный метод изготовления керамических изделий сложной формы, имеющий немало потенциальных преимуществ по сравнению со шликерным литьем. Однако для реализации потенциала этого метода необходимо решить ряд серьезных технологических, инженерных и научных задач:

1) разработка и экспериментальное исследование нескольких составов тиксотропных C-SiC паст с необходимым (сложным) комплексом реологических свойств, обеспечивающим длительную экструзионную печать при невысоких температурах, резко выраженные тиксотропные свойства для четкости печати заготовки заданной формы (без оплывания), отсутствие растрескивания при последующей сушке и спекании и высокие механические свойства конечного керамического изделия;

2) разработка математических моделей, описывающих механическое поведение этих тиксотропных паст как многофазных вязкоупругопластических дисперсий с учетом взаимного влияния процесса деформирования и эволюции структуры [1-7];

3) конструирование, изготовление и настройка 3Д-принтера и его «обучение» достаточно быстрой и точной печати заготовок сложной формы;

4) разработка методов контроля качества паст и заготовок на всех технологических этапах изготовления изделия (приготовления паст выбранного состава, печати заготовки, полимеризации, карбонизации, силицирования) и методик испытания физико-механических свойств конечного изделия;

5) совершенствование технологий изготовления паст, процесса печати и режимов температурной обработки заготовок для снижения дефектности изделия и повышения необходимых физико-механических характеристик.

В АО «НИИГрафит» разработаны первичные составы C-SiC паст, пригодных для печати, и в основном решена третья задача: изготовлен работающий принтер. Совместно со специалистами ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова и НИИ механики МГУ реализуется широкая программа экспериментального исследования реологических свойств паст, разработка математических моделей для описания и

предсказания их поведения [1-7] и подбор составов тиксотропных C-SiC паст с лучшим комплексом реологических свойств, чем у прототипов.

1. Столин А.М., Хохлов А.В. Нелинейная модель сдвигового течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающая эволюцию структуры, и ее анализ // Вестник Московского университета. Сер. 1: Математика. Механика. 2022, № 5. С. 31-39.
2. Хохлов А.В. Точка равновесия и фазовый портрет модели течения тиксотропных сред, учитывающей эволюцию структуры // Вестник Московского университета. Сер. 1: Математика. Механика. 2023, № 4. С. 30-39. DOI: 10.55959/MSU0579-9368-1-64-4-5.
3. Хохлов А.В., Гулин В.В. Анализ свойств нелинейной модели сдвигового течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающей взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования // Физическая мезомеханика. 2023. Т. 26, № 4. С. 41–63 DOI: [10.55652/1683-805X_2023_26_4_41](https://doi.org/10.55652/1683-805X_2023_26_4_41).
4. Хохлов А.В., Гулин В.В. Кривые течения и деформирования нелинейной модели сдвигового течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающей эволюцию структуры // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2024, №1. С. 112-143. DOI: 10.15593/perm.mech/2024.1.10.
5. Khokhlov A.V., Gulin V.V. Families of stress-strain, relaxation, and creep curves generated by a nonlinear model for thixotropic viscoelastic-plastic media accounting for structure evolution. Part 2. Relaxation and stress-strain curves // Mech. Compos. Mater. 2024, Vol. 60, no 2. Pp. 259-278. DOI: 10.1007/s11029-024-10197-z.
6. Хохлов А.В., Гулин В.В. Влияние эволюции структуры и уровня нагрузки на свойства кривых ползучести и восстановления, порождаемых нелинейной моделью деформирования тиксотропных вязкоупругопластичных сред // Физическая мезомеханика. 2024, Т. 27, № 5.
7. Хохлов А.В. Особенности поведения вязкоупругопластических материалов, модели и система программ квазистатических испытаний полимеров и композитов для комплексного изучения их свойств и выбора и идентификации определяющих соотношений // Высокомолекулярные соединения. Сер. А 2024. № 3.

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАПЕРТУРНЫХ
КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОН С ОБОЛОЧКАМИ ИЗ АМОРФНЫХ
ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ, НАНЕСЕННЫМИ ИЗ ИХ
РАСПЛАВОВ**

Соколов В.И.¹, Горячук И.О.¹, Замятин А.А.², Маковецкий А.А.^{2*}, Ряховский Д.В.²

¹Федеральный научно-исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

²Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова, Фрязино Московской обл.

[*maz226@ms.ire.rssi.ru](mailto:maz226@ms.ire.rssi.ru)

Аморфные полностью фторированные (т.н. перфторированные) полимеры [1, 2], обладают высокой оптической прозрачностью и низким показателем преломления в видимом и ближнем ИК диапазонах длин волн. По сравнению с водородсодержащими аналогами их полоса пропускания сдвинута в область больших длин волн в ИК диапазоне. Это следствие замены легких атомов водорода в молекуле полимера на более тяжелые атомы фтора, которая приводит к смещению колебательных обертонов ν_i ($i = 0, 1, 2 \dots$) колебаний связи С – F в сторону больших длин волн по сравнению с обертонами колебаний С – Н – связи. Они востребованы во многих областях науки и техники. В частности, в микропроцессорных вычислительных устройствах на оптических печатных платах они используются при формировании массивов планарных волноводов. На их основе возможно создание высокоапертурных волоконно-оптических зондов для лазерной медицины.

В данной работе для использования в качестве светоотражающей оболочки ОВ был осуществлен синтез перфторированных сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола (D1) и перфторпропилвинилового эфира (E1). Для синтеза использовались мономеры D1 и E1, которые представляют собой бесцветные прозрачные жидкости. Синтез проводился путем радикальной сополимеризации этих мономеров без использования каких-либо инициаторов в тefлоновой ампуле объемом 5 см³ при температуре 60⁰С и давлении 15 тыс. атм. Длительность синтеза составляла 14 суток. Были получены сополимеры D1_{1-x}E1_x с молярной концентрацией перфторпропилвинилового эфира E1 $x = 0.1 - 0.9$.

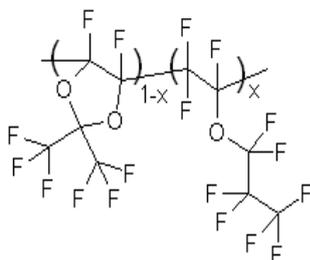


Рис. 1. Структура макромолекулы перфторированного сополимера D1_{1-x}E1_x, синтезированного методом сверхвысокого давления без использования инициаторов радикальной полимеризации.

Исследование структуры сополимеров $D_{1-x}E_1x$ было проведено методом широкоугольного рентгеновского рассеяния [3]. Оно показано, что данные сополимеры являются аморфными. Измеренные значения показателя преломления в видимом и ближнем ИК диапазонах длин волн составили $n = 1.293 - 1.314$ [3].

При формировании оптического ОВ светоотражающее покрытие из сополимера $D_{1-x}E_1x$ наносили на вытягиваемое кварцевое волокно диаметром $d_f = 200$ мкм фильерным способом из расплава непосредственно во время вытяжки. Плавление порошка сополимера проводили в фильере под вакуумом 50 мБар с целью обезгаживания расплава в течение 20 – 30 мин при температуре 140 – 250⁰С, в зависимости от соотношения компонент сополимера. Вязкость расплава при этом составляла $10^3 - 10^2$ Па·с. Вытяжки ОВ проводили при скоростях 1.2 – 1.8 м/мин. При толщине нанесенного покрытия $h_c = 50 - 60$ мкм длина вытянутых образцов ОВ составляла 8 – 10 м.

Числовая апертура у сформированных ОВ, измеренная по распределению поля излучения в дальней зоне, составила $NA \approx 0.6$. Это существенно больше, чем у ОВ со отражающей оболочкой из органического эластомера СИЭЛ-159-315 ($NA \approx 0.4$).

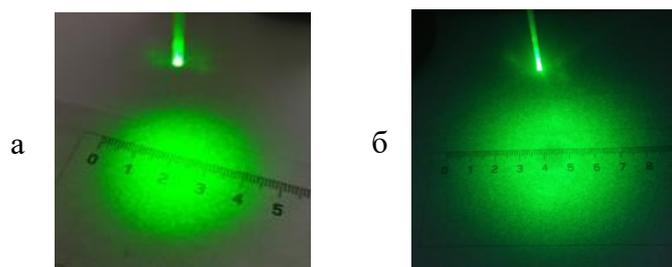


Рис. 2. Фотографии пятен излучения меридиональных лучей в дальнем поле: (а) – для КП-ОВ/200 мкм с покрытием СИЭЛ-159-315/200 мкм; (б) – КП-ОВ/200 мкм с покрытием $D_{10.71}E_{10.29}$. Расстояние от торцов ОВ до экрана $h = 50$ мм, цена деления масштабной линейки – 1 мм, длины образцов ОВ – по 50 см.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и Фрязинского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

2. Tanio N., Koike Y. Poym. What is the most transparent polymer? Journal Polymer 32, 43-50 (2000).
3. Соколов В.И., Ахманов А.С., Игумнов и др. Вестник РФФИ 3 (83), 78-86 (2014).
4. Соколов В.И., Горячук И.О, Замятин А.А и др. Квантовая электроника 52(7),78-86 (2022).

ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В РЕЖИМЕ СВОБОДНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Степанов Г.В.^{1*}, Лобанов Д.А., Бахтияров А.В., Стороженко П.А.

¹АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва

*gstepanov@mail.ru

Общеизвестно, что знание реологических свойств необходимо для успешного использования полимерных композитов в изделиях технического назначения. В данной работе обсуждаются реологические свойства магнитоактивных эластомеров (МАЭ) (композитов) упругие и вязкостные свойства которых изменяются в магнитном поле [1]. Несмотря на то, что данный вид композита имеет более десяти свойств, которые изменяются под действием магнитного поля [2] основным его свойством является магнитореологический эффект (МРЭ) – изменение вязкоупругих свойств в магнитном поле, упругость материала в магнитном поле может возрастать на 2 порядка величины. [3-4]. МАЭ представляет собой композиционный материал, в эластичной полимерной матрице которого распределены магнитомягкие или магнитожёсткие частицы. Если образец МАЭ деформировать на разрывной машине в режиме растяжение – сжатие то мы получим линейную зависимость напряжения от деформации (линия 1 на рис.1) Если образец поместить в магнитное поле 110 мТл, то деформация в данных координатах будет описываться кривыми 2-4. Линии практически накладываются друг на друга, что указывает на псевдостационарный режим деформации.

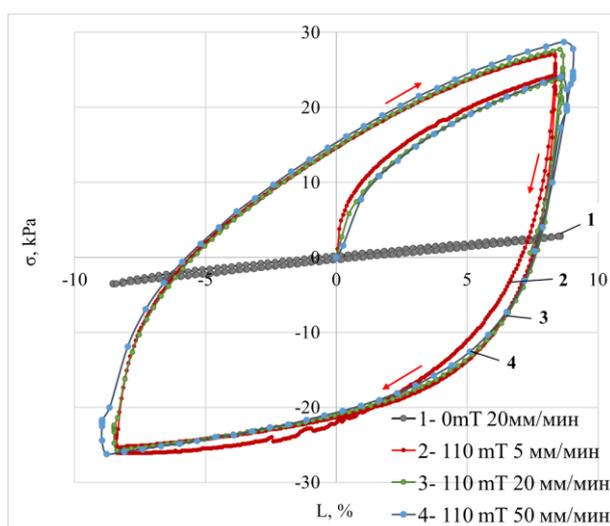


Рис. 1. Зависимость напряжения в образце от относительной деформации при растяжении:

1 – без магнитного поля и 2-4 – в магнитном поле для разной скорости деформации.

Из рис. 1 видно, что в магнитном поле упругость материала возрастает на порядок, а в области малых деформаций (менее 1%) модуль упругости на порядок выше, чем при больших (5-10%). МАЭ находящийся в магнитном поле деформируется

со значительным гистерезисом. Величина этого гистерезиса определяет эффективность демпфирующих свойств материала в режиме деформации.

Если к балке, находящейся в режиме свободных колебаний, приставить МА-эластомер без магнитного поля, то режим затухающих колебаний будет определяться кривой 1 на рис. 2. Если к МАЭ приложить магнитное поле 100 мТл, то режим затухающих колебаний будет определяться кривой 2, рис 1.

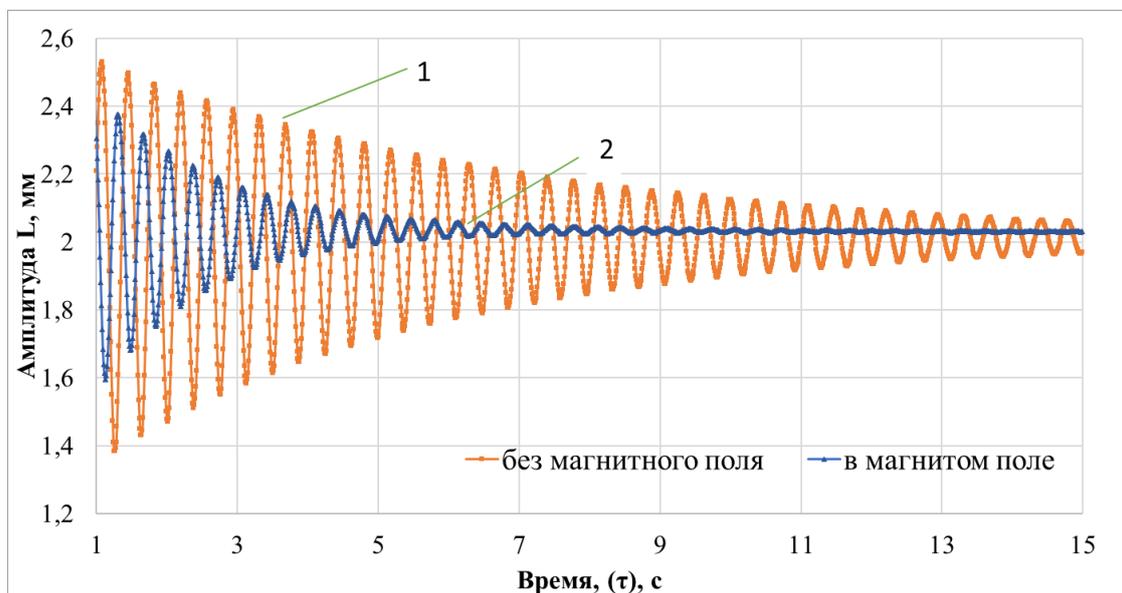


Рис. 2. Зависимость амплитуды свободных колебаний балки во времени от состояния МАЭ приложенного к балке, 1 – МАЭ без магнитного поля; 2 - МАЭ в магнитном поле.

Данный эксперимент наглядно показывает, что материал, находящийся в магнитном поле, эффективно поглощает энергию периодической деформации.

1. Stepanov, G., Borin, D., Odenbach, S. // Journal of Physics: Conference Series. 2009, V.149, № 12098. – 4p. doi:10.1088/1742-6596/149/1/012098
2. Степанов Г.В. // Сб. трудов, 12 Международная Плеская конференция по магнитным жидкостям. Плёс, 30авг. – 2 сент. Иваново – 2006. – С. 41-46.
3. Chertovich A. V, Stepanov G. V., Kramarenko E.Y. et al // Macromolecular Materials and Engineering 2010, V.295, № 4, P. 336 – 341. doi:10.1002/mame.200900301
4. Borin D., Stepanov G., Musikhin A. et al // Polymers. 2020, V.12, N.10, P.2371.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕРМОСТАТИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ ОКСИДА ГРАФЕНА

Столярова Д.Ю.^{1*}, Ломовкин В.В.¹, Вовкотруб П.А.¹, Рабчинский М.К.²

¹*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва*

²*Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург*

**Stolyarova.d@gmail.com*

В последние два десятилетия активное развитие нашли работы в области получения, исследования и практического применения графена и его производных. Производные графена рассматривают в качестве одного из ключевых элементов в разработке устройств электроники нового поколения и создания функциональных материалов. На основе суспензий производных графена также получают аэрогели – высокопористые структуры, используемые в качестве электродного материала для суперконденсаторов, литий-ионных батарей, или, например, биотопливных элементов и механосенсоров [1]. Достижение высокой удельной площади поверхности аэрогелей является одной из ключевых задач в получении таких структур, решение которой неразрывно связано с реологическими свойствами суспензий функционализированных форм графена, в частности оксида графена (ОГ). Степень окисления, морфология и физические характеристики частиц ОГ, определяют его прикладные свойства. В работе [2] показано, что термическая обработка за счет перемещения активных групп по поверхности частиц позволяет управлять электронной структурой, диэлектрическими и оптическими свойствами оксида графена. В воде и некоторых других полярных растворителях ОГ способен образовывать лиотропные нематические жидкие кристаллы. В зависимости от концентрации суспензии, степени окисления графена и латерального размера пластин такие жидкости могут менять свое реологическое и жидкокристаллическое поведение [3]. Однако, данных о влиянии термического изменения стереохимической структуры ОГ на реологию его гидрозолей в литературе не представлено.

Таким образом, целью представленного исследования является изучение влияния мягкой термической обработки на реологическое и оптическое поведение гидрозолей ОГ. Серию образцов для испытаний получали путем термостатирования гидрозолей ОГ на водяной бане. С помощью методов ротационной реометрии были изучены и показаны изменения механических свойств водных суспензий ОГ в процессе контролируемого термостатирования. Установлено, что все образцы обладают пределом текучести, их динамическая вязкость и упругие свойства при концентрациях от 0,1 до 0,8 масс.% возрастают с увеличением времени термостатирования от 0 до 120 часов. На основании спектрофотометрических исследований гидрозолей ОГ в

концентрациях от 0,0005 до 0,0025 масс.% было установлено, что термостатирование не приводит к существенным изменениям спектра оптического поглощения ОГ. Спектроскопические исследования методами РФЭС и ¹³C ЯМР, демонстрируют отсутствие изменений в качественном и количественном составе модифицирующих групп при продолжительном низкотемпературном нагреве суспензий от 0 до 120 часов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания
НИЦ «Курчатовский институт».*

1. Gudkov M. V. et al. Polymer composites with graphene and its derivatives as functional materials of the future //Polymer Science, Series C. – 2022. – Т. 64. – №. 1. – С. 40-61.
2. Kumar P. V. et al. Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation //Nature chemistry. – 2014. – Т. 6. – №. 2. – С. 151-158.
3. Draude A. P., Dierking I. Lyotropic liquid crystals from colloidal suspensions of graphene oxide //Crystals. – 2019. – Т. 9. – №. 9. – С. 455.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ПОЛИОЛЕФИНОВ СОВРЕМЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРОК

Суриков П.В.

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва
surikov@mirea.ru

Большинство современных полимерных материалов на основе полиолефинов, выпускаемых промышленностью, представляют собой сополимеры с регулируемым молекулярно-массовым распределением и наличием коротко- (бутен, гексен, октен) или длинно-цепных ответвлений. Это позволяет тонко настраивать как физико-механические показатели материалов в изделиях, так и их технологические свойства. В частности, выпуск бимодальных марок полиэтилена низкого давления позволил обеспечить технологичность их переработки и получить трубы с высокой нормируемой длительной прочностью и стойкостью к росту трещин. В настоящее время подобный подход применяют и при выпуске пленочных марок полиэтилена, а также для получения материалов на основе полипропилена, в том числе материалов с повышенной нормируемой прочностью расплава при растяжении.

В работе приведены результаты исследования методом капиллярной вискозиметрии реологических свойств отмеченных выше марок. Кривые течения, полученные на капиллярах с разными диаметрами и отношением длины капилляра к диаметру, показали, что отличительной особенностью течения расплавов бимодальных марок полимеров является зависимость характера течения расплавов от длины и диаметра капилляра. Проведение измерений стандартными методами для оценки кривых течения данных полимерных материалов, как и применение простых реологических моделей, недостаточно для охарактеризования их реологического поведения. Связано это с проявлением вязкоупругих свойств расплавов при течении в капилляре и требует комплексного исследования, включая изучение нестационарных режимов течения.

Оценка вязкоупругого поведения расплавов бимодальных марок полиолефинов была проведена исследованием в режиме растяжения в термостатируемой ванне с постоянным усилием. Несмотря на то, что данный режим деформирования является нестационарным, привлечение реологических моделей позволило получить количественное описание процесса деформирования и продемонстрировать согласованность с результатами, получаемыми при постоянной скорости растяжения.

Результаты, полученные в данном исследовании, показали, что проектирование каналов формующего инструмента требует учета вязкоупругого поведения при течении расплавов бимодальных марок полиолефинов и применения соответствующих реологических уравнений состояния.

МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНА

Филиппова Ю.А.^{1,2*}, Якушева О.А.^{1,2}

¹Московский Педагогический Государственный Университет, Москва

²Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова

[*Yufi26@list.ru](mailto:Yufi26@list.ru)

Магнитная жидкость (МЖ) была почти одновременно синтезирована в Советском Союзе и других странах в середине 60-х годов двадцатого века с частицами коллоидного размера. МЖ представляет собой «умную» систему, определённым образом реагирующую на воздействие внешних факторов, в частности, магнитного поля. Такие системы используются в энергетике и машиностроении, в экологии и при обогащении полезных ископаемых, в магнитной герметизации. Особую важность МЖ представляют в медицине для адресной доставки лекарств, контрастирования и гипертермии [1], а также в мягкой робототехнике [2], которая появилась в конце 20 века. Благодаря мягкой робототехнике был создан первый автономный мягкий робот «Li's self-powered system», плавающий на дне Марианской впадины [3,4].

МЖ состоит из несущей основы и наполнителя, который может быть стабилизирован ПАВ (Поверхностно-активным веществом). В представленной работе в качестве основы использовали полиметилсилоксан (ПМС) марки Rexant. Он является важным компонентом многих современных технологий благодаря своим превосходным химическим и физическим характеристикам. Цилиндрические анизотропные ферромагнитные нанопроволоки выступают в роли наполнителя МЖ. Обычно МЖ наполняют частицами сферической формы, однако актуальны задачи с рассмотрением анизотропных наполнителей, которые изменяют реологические свойства всей системы быстрым и обратимым образом.

Наполнитель в виде анизотропных ферромагнитных нанопроволок(НП) получали с помощью шаблонного синтеза. В качестве исходных матриц использовали трековые мембраны (ТМ) на основе пленок ПЭТФ, предоставленные ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна). Начальная толщина плёнок равна 12 мкм. Синтез производился в следующей последовательности: напыление тонкого токопроводящего слоя меди на одну из сторон матрицы (ТМ) и его укрепление; электрохимическое заполнение пор пермаллоем (сплав железо-никель), удаление медного слоя; травление полимерного шаблона и получение взвеси из НП в дистиллированной воде. Результатом являются НП, наследующие гепметрические особенности ТМ, которые добавляют в несущую основу. Внедрение НП в ПМС осуществляли с помощью гомогенизатора.

Для изучения реологических свойств использовали ротационный реометр Anton Paar с магнито-реологической ячейкой. Измерения проводились в режиме колебаний с

фиксированной амплитудой 3% и переменной угловой частотой $\omega=0,05-50 \text{ с}^{-1}$ при температуре 22°C. Для образца с масс.%= 0,25% ферромагнитных НП длиной 9,2 мкм и диаметром $d=100 \text{ нм}$ получили следующие результаты при $\omega=0,05\text{с}^{-1}$:

Таблица1. Результаты магнитореологического теста.

№	B, Тл	η , Па*с
1	0	42
2	0,1	62
3	0,25	120
4	0,7	150
5	1	164
6	0, основа без наполнителя	3

Наглядно показано, что при увеличении значения магнитного поля растёт динамическая вязкость почти в 4 раза относительно значения вязкости при $B=0 \text{ Тл}$, Таким образом, значения динамической вязкости образцов при разных значения поля лежат в интервале 42–164 Па*с, реализуется магнитореологический эффект.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации «Физика наноструктурированных материалов и высокочувствительная сенсорика: синтез, фундаментальные исследования и приложения в фотонике, науках о жизни, квантовых и нанотехнологиях» (тема № 124031100005-5).

1. Manescu, V.; Antoniac, I.; Paltanea, G.; Nemoianu, I.V.; Mohan, A.G.; Antoniac, A.; Rau, J.V.; Laptoiu, S.A.; Mihai, P.; Gavrilă, H.; et al. Magnetic Hyperthermia in Glioblastoma Multiforme Treatment. *Int. J. Mol. Sci.* 2024, 25, 10065. <https://doi.org/10.3390/ijms251810065>
2. Kole M., Khandekar S. Engineering applications of ferrofluids: A review //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Т. 537. – С. 168222.
3. Tauber F. et al. Perspective for soft robotics: the field’s past and future //Bioinspiration & biomimetics. – 2023. – Т. 18. – №. 3. – С. 035001.
4. Wehner M. et al. An integrated design and fabrication strategy for entirely soft, autonomous robots //nature. – 2016. – Т. 536. – №. 7617. – С. 451-455.

ВЛИЯНИЕ ГИБРИДНОГО УГЛЕРОД-СИЛИКАТНОГО НАНОКОМПОЗИТА НА СВОЙСТВА СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН

Французова Ю.В.*, Неверовская А.Ю., Возняковский А.П.

*Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева,
Санкт-Петербург*

** julfran@yandex.ru*

Сочетание свойств композитов полидиметилсилоксан/графен открывает новые перспективы применения силоксановых материалов [1,2]. Однако переходу от лабораторных исследований к реальному использованию композитов с графеном в практике материаловедения препятствует недостаточная производительность современных методик синтеза графеновых структур. К тому же, такой наиболее часто используемый метод синтеза графеновых структур, как метод Хаммерса, не отвечает современным жестким требованиям экологической безопасности. В определенной мере эти проблемы позволяет решить разработанная нами методика получения 2D графеновых структур карбонизации растительных материалов в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3]. В настоящей работе в качестве прекурсора получения 2D графеновых структур мы использовали отходы получения рисового зерна (рисовой шелухи, РШ). Выбор РШ в качестве прекурсора обусловлен тем, что переработка рисовых отходов в связи с ростом мирового производства стала важной экологической проблемой [4].

Карбонизацией РШ по методу СВС получен гибридный углеродный наноматериал 2D-графеновые структуры/SiO₂. По данным EDX анализа полученный гибридный материал содержит: С - 37.9 At%; Si – 15.5 At%; О – 43 At%; и N – 3.6 At%. Присутствие атомов азота в гибридном материале мы связываем с особенностью применяемого метода карбонизации. Таким образом, гибридный материал можно рассматривать как ансамбль частиц 2D графеновых структур, в котором распределены частицы SiO₂.

Полученный гибридный нанокompозит (ГНК) был использован в качестве модификатора силиконовой резиновой смеси Elastosil R401/40 S. Были изготовлены образцы с 1, 2, 3, 4 массовыми частями (м.ч.) ГНК в расчете на 100 м.ч. резиновой смеси (РС). Вулканизационные характеристики экспериментальных РС позволяют сделать вывод о том, что ГНК не оказывают существенного влияния на структурные изменения полимерной матрицы в процессе вулканизации. После вулканизации полученных РС были проведены физико-механические испытания образцов, результаты которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические показатели вулканизатов

Показатель	Содержание ГНК, м.ч.				
	0	1	2	3	4
Прочность на разрыв, МПа	9,1	9,0	8,5	8,5	7,6
Относительное удлинение, %	700	690	670	640	625
Твердость (по Шору А), ед	40	39	39	40	42

Полученные данные можно интерпретировать так: коммерческая РС является стабилизированным продуктом химических и физических взаимодействий полимера с наполнителем и другими ингредиентами, видимо, поэтому введенные частицы ГНК не интегрируются в матрицу, по сути, являясь инородными механическими включениями. При увеличении концентрации ГНК в резинах прочность и относительное удлинение заметно снижаются. Однако после термического старения резин картина резко меняется (табл. 2).

Таблица 2. Физико-механические показатели вулканизатов после термического старения при 250°C в течение 72 часов

Показатель	Содержание ГНК, м.ч.				
	0	1	2	3	4
Прочность на разрыв, МПа	1,1	3,1	3,2	3,4	3,4
Относительное удлинение, %	33	400	470	490	480
Твердость (по Шору А), ед	80	34	30	33	33

Очевидно, что ГНК препятствуют термоокислительной деструкции за счет содержания 2D-графеновых структур в составе частиц [5]. Показатели вулканизатов с ГНК демонстрируют снижение интенсивности негативных изменений материалов, возникающих в результате окисления органических радикалов у атома кремния и деструкции силоксановых цепей.

1. Wang Z., Yang W., Liu R., Zhang X., Nie H., Liu Y. // Composites Science and Technology. 2021. Vol. 206. P. 108652.
2. Liu J., Zhang J., Tang J., Pu L., Xue Y., Lu M., Xu L., Guo Z. // ES Mater. Manuf. 2020. Vol. 10. P. 29-38.
3. Voznyakovskii, A.P.; Vozniakovskii, A.A.; Kidalov, S.V. // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. No 4. P. 657.
4. Matin H.H.A., Syafrudin S., Suherman S. // KEMAS. 2023. Vol. 18. No 3. P. 431-436.
5. Французова Ю.В., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Котелкова Е.О., Большунова Е.А. // КБГУ. 2022. Т. 12. № 5. С. 90-93.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕЛЕЙ И КРИОГЕЛЕЙ

Фуфаева М.С.*, Алтунина Л.К., Кожевников И.С.

Институт химии нефти СО РАН, Томск

*maria81@ipc.tsc.ru

Водные растворы поливинилового спирта (ПВС) после замораживания ($T < 0^{\circ}\text{C}$) и последующего их оттаивания в области положительных температур переходят из вязкотекучего состояния в упругие полимерные тела – криогели [1, 2]. Кроме физического способа структурирования, может быть использован и химический подход, заключающийся в пространственной «сшивке» находящихся в вязком растворе кинетически индивидуальных макромолекул ПВС в пространственные сетки, которые обладают упругими свойствами [3]. Для структурирования водных растворов ПВС использовали водный раствор тетрабората натрия.

Целью работы являлось исследование реологических свойств химически сшитых гелей и криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта.

Установили, что изменение вязкости (рис. 1) композиций, содержащих тетраборат натрия (кривые 2-5), резко возрастает в начальный интервал времени и заметно выше вязкости исходного двухкомпонентного раствора (ПВС – вода, кривая 1).

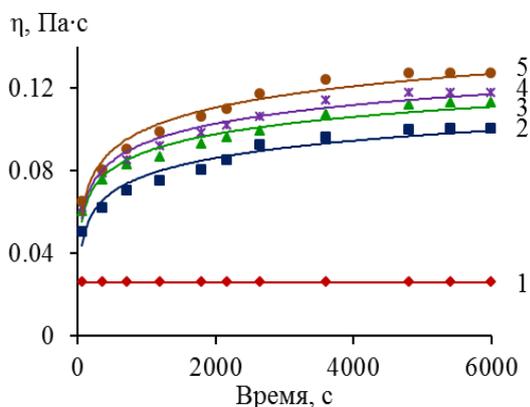


Рис. 1. Изменение вязкости исходного раствора ПВС ($C_{\text{ПВС}} = 50 \text{ г/м}^3$, кривая 1) и композиций на его основе (кривые 2-5) от времени при $T = 20^{\circ}\text{C}$ и концентрации $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (моль/л): 2 – 0,0005; 3 – 0,001; 4 – 0,0015; 5 – 0,002

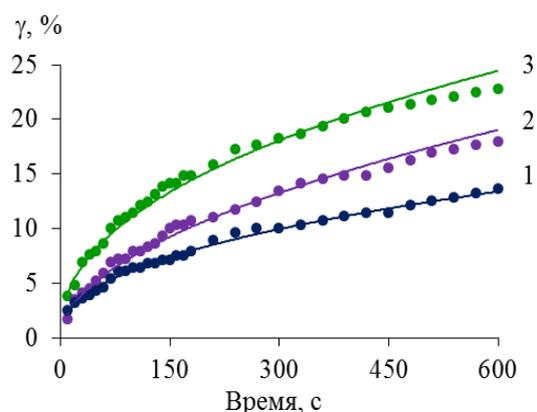


Рис. 2. Зависимость деформации гелей от времени при постоянном напряжении. Состав образцов: ПВС 50 кг/м^3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (моль/л): 1 – 0,074; 2 – 0,050; 3 – 0,025

Исследования реологических свойств гелей и криогелей показало, что с увеличением концентрации тетрабората натрия в гелях величина деформации уменьшается, что связано с увеличением количества химических «сшивок» и ростом упругости образцов (рис. 2). Образцы гелей состава (ПВС – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), полученные химической «сшивкой» при комнатной температуре, дополнительно подвергли циклу

замораживания – оттаивания и исследовали их поведение под действием постоянного напряжения сжатия (рис. 3).

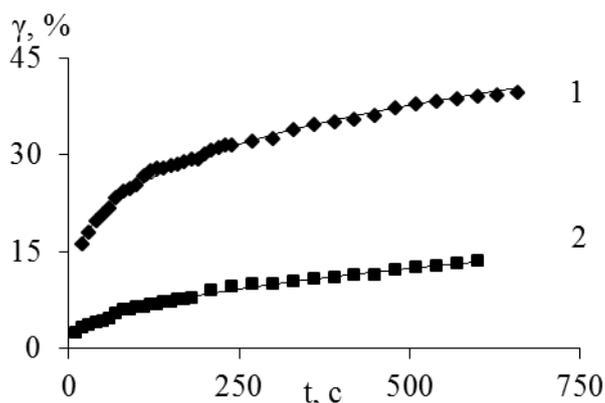


Рис. 3. Зависимость деформации от времени образцов геля (1) и криогеля (2) состава ПВС 50 кг/м³, Na₂B₄O₇ 0,025 моль/л

При сравнении поведения гелей и криогелей отметили меньшую деформацию образцов криогелей.

Гели и криогели можно использовать в качестве изолирующих материалов, например, для защиты от самовозгорания угольных разрезов, а также в качестве защиты от угольной пыли на технологических дорогах угледобывающих предприятий.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

1. Лозинский В. И. // Успехи химии. 2002. Т.71, № 6. С. 559–585.
2. Manzhai V.N., Fufaeva M.S., Kashlach E.S. // Chinese Journal of Polymer Science. 2023. 41. P. 442–447.
3. Angelova L. V., Terech P., Natali I., Dei L., Carretti E., Weiss R. G. // Langmuir. 2011, Vol. 27, No. 18, P. 11671–11682.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

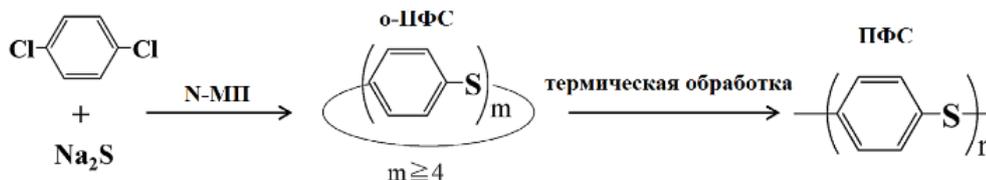
Хакаяшева Э.В., Мурзаканова М.М.*, Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э.,

Хакулова Д.М., Хаширова С.Ю.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик

[*m_m_murzakanova@mail.ru](mailto:m_m_murzakanova@mail.ru)

Осуществлены синтезы образцов полифениленсульфида (ПФС) в присутствии катализаторов различного строения по схеме:



Предположительно, полученные образцы ПФС состоят из смеси макроциклов с 4 и более повторяющимися единицами, в связи с этим молекулярная масса полимера невысокая, что подтверждаются результатами реологических исследований. О реологических свойствах ПФС, синтезированного в отсутствии и присутствии исследованных катализаторов судили по приведенной вязкости растворов и показателю текучести расплава. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Некоторые реологические свойства полученных ПФС

№	Полимер	Катализатор	ПТР, г/10мин	Вязкость, $\eta_{\text{прив}}$, дл/Г
1	ПФС	–	вытек	0,14
2	ПФС	CH ₃ COOLi	вытек	0,18
3	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂	378	0,27
4	ПФС	Li ₂ CO ₃	вытек	0,17
5	ПФС	м-ММТ	425	0,19
6	ПФС	CH ₃ COOLi – C ₂ O ₄ Li ₂	376	0,21
7	ПФС	м-ММТ – Li ₂ CO ₃	324	0,21
8	ПФС	м-ММТ – CH ₃ COOLi	334	0,23
9	ПФС	м-ММТ – C ₂ O ₄ Li ₂	256	0,31

Как видно из таблицы, показатель текучести расплава всех полученных ПФС имеет высокие значения, что свойственно олигофениленсульфидам. Вместе с тем, можно отметить, что образцы, полученные при использовании катализирующих систем на основе м-ММТ, проявляют более высокую вязкость расплава, что на наш взгляд, связано с продуктивностью предложенных каталитических систем. Установлено, что оптимальное количество катализатора в синтезе ПФС составляет 0,025 моль.

**ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ РАСПЛАВОВ**

Харламова К.И.*, Суриков П.В., Симонов-Емельянов И.Д.

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва

**harlamova@mirea.ru*

Полимерные композиционные материалы в настоящее время являются одним из основных и широко распространенных видов конструкционных материалов. В данной работе на примере дисперсно-наполненного полимерного композиционного материала на основе полиэтилена была изучена связь его структуры с реологическими свойствами, проявляемыми в текучем состоянии. В качестве наполнителей в композиционном материале на основе полиэтилена высокого давления применяли: стеклянные микрошарики марки ШСО-55 со средним размером частиц 55 мкм, минеральный наполнитель SIKRON SF 800 со средним размером частиц 2 мкм и белую сажу БС-50 со средним размером частиц 64 нм. Исследование реологических свойств расплавов композиционных материалов с различным содержанием наполнителей проводили методом капиллярной вискозиметрии.

На рис. 1 приведены зависимости эффективной вязкости исследованных расплавов от объемного содержания наполнителя. Они демонстрирующие существенное влияние, оказываемое размером частиц наполнителя. Известно, что полимерные композиционные материалы с дисперсным наполнителем можно охарактеризовать такими параметрами, как содержание наполнителя, форма его частиц, их упаковка, распределение по размерам, площадью поверхности, пористостью, а также взаимодействием на границе раздела между фазами. Сложная организация дисперсной системы представляет собой единое целое, включающее в себя структуры, построенные дисперсным наполнителем, структуры свободного пространства, занимаемого полимерной матрицей и структуры, сформированными межфазным граничным слоем [1].

Представленная на рис. 2 зависимость показывает, что прогнозирование реологических свойств расплавов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов возможно на основе модели, определяемой типом структуры дисперсных систем: разбавленной (РС), низко- (ННС) и средне-наполненной (СНС). При этом, основным управляющим параметром, определяющим относительную вязкость композиций, является обобщенный структурный параметр Θ , соответствующий величине доли объема полимерного материала, расположенного между частицами дисперсного наполнителя. Данный подход применим для частиц

самых разных размеров, как от грубых дисперсий (суспензий), так и композиций, содержащих частицы нанометровых размеров.

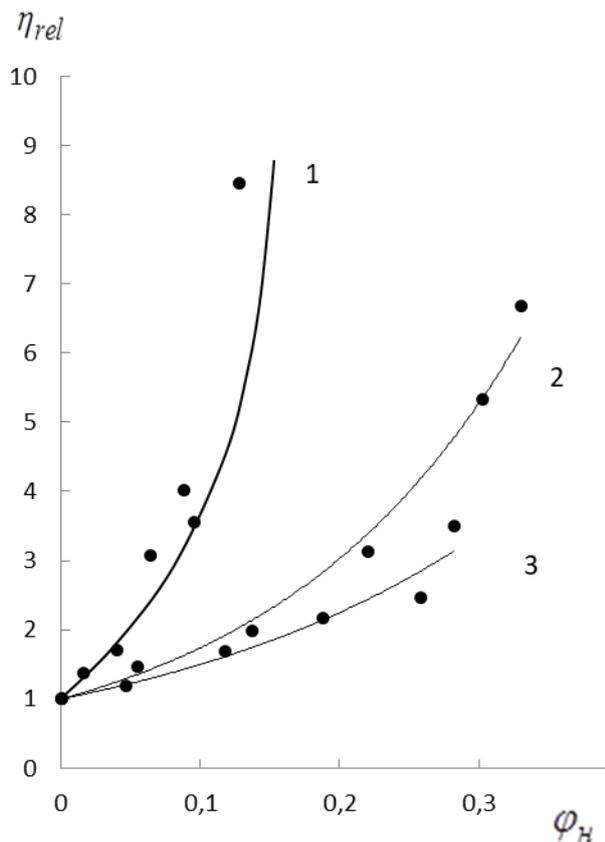


Рис. 1 Зависимость относительной вязкости - η_{rel} дисперсно-наполненных композиций на основе полиэтилена при температуре 190°C от содержания наполнителя - φ_H , об.д.

Дисперсный наполнитель: 1 – BC-50, 2 – ШСО-55, 3 - SF800.

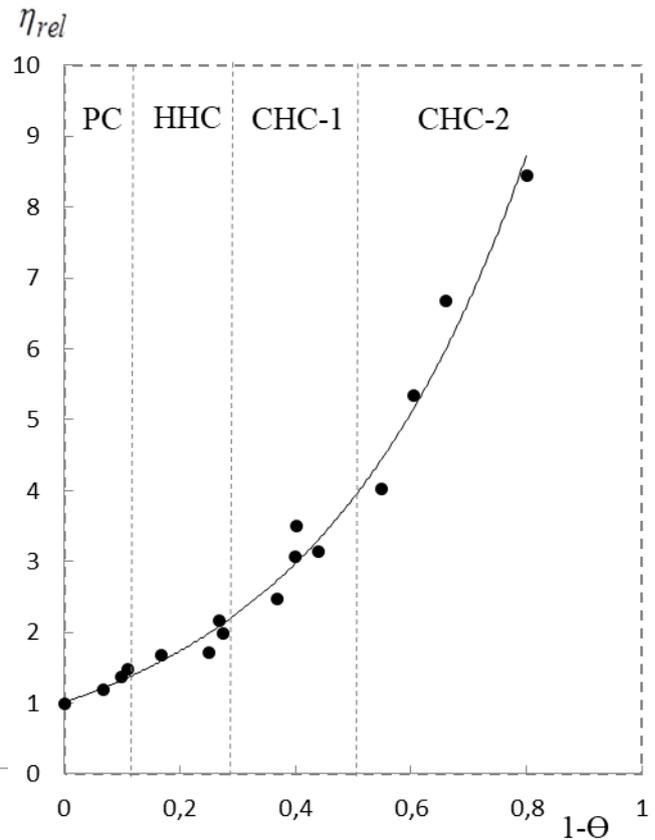


Рис. 2 Зависимость относительной вязкости - η_{rel} дисперсно-наполненных композиций на основе полиэтилена при температуре 190°C от параметра θ

Применение в технологической практике данного подхода позволяет в соответствии с параметрами заданного типа структуры дисперсно-наполненного полимерного композиционного материала прогнозировать значения вязкости его расплава.

1. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов // С.-Пб.: Изд-во ЦОП «Профессия». - 2024, 280 с.

ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ: РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СВОЙСТВА

Хаширова С.Ю.* , Слонов А.Л., Жанситов А.А., Мусов Х.В., Тлупов А.Ф.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий, Нальчик

[*new_kompozit@mail.ru](mailto:new_kompozit@mail.ru)

Необходимость существенного улучшения физико-механических и технологических свойств полимерных систем требует новых подходов к созданию композиционных материалов. Одним из интересных в технологическом аспекте направлений решения этой проблемы является разработка полимер-полимерных и полимер-олигомерных смесей как перспективных материалов и связующих.

Последнее десятилетие связано со значительными успехами в развитии химии термостойких гетероциклических полимеров. Основные тенденции развития этой области связаны с разработкой экономичных и технологичных методов получения полимерных материалов с улучшенной перерабатываемостью в изделия, а также систем с повышенными термо- и теплостойкостью.

В данном докладе приведены результаты получения и исследования реологических и физико-механических свойств полимер-полимерных и полимер-олигомерных смесей на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), полиэфиркетонкетона (ПЭКК), полифениленсульфона (ПФСн), полиэфиримида (ПЭИ) и полифениленсульфида (ПФС).

Рассмотрены реологические свойства термодинамически совместимых и несовместимых смесей высокотермостойких полимеров, олигомеров и композиционных материалов на их основе. Показано, что несмотря на термодинамическую несовместимость некоторые составы демонстрируют уникальные свойства, которые формируются благодаря гетерофазной структуре. Выявлены термодинамически совместимые составы и перспективные высокотермостойкие олигомеры для регулирования реологических свойств высоконаполненных композиционных материалов.

Разработка полимер-полимерных смесей и олигомеров на основе высокотермостойких гетероциклических полимеров позволяет создавать новые материалы с высокой термостойкостью и регулируемыми физико-механическими и реологическими свойствами.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СВОЙСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ КРАСОК

Хту Мьят Ко Ко¹, Герасин В.А.^{2*}

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

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

**gerasin@ips.ac.ru*

Среди различных функциональных добавок для лакокрасочных и других полимерных материалов востребованы биоциды и фунгициды, необходимые для защиты материалов от биодеструкции и биообрастания. Перспективным представляется использование полиэлектролитов и их сополимеров, которые выгодно отличающихся от большинства используемых биоцидов экологической безопасностью, менее опасны для человека по сравнению с низкомолекулярными биоцидными веществами. В работе исследованы свойства водно-дисперсионной композиции на основе стирол-акриловые дисперсии универсального применения Акрилана 101 полиэлектролитами различного состава.

Полиэлектролиты могут влиять на гидрофобно-гидрофильный баланс дисперсии, что может привести к флокуляции дисперсии или изменению её вязкости. Определение свойств дисперсий показало, что введение в них исследованных полиэлектролитов до 5% мас. от сухого остатка не приводит к седиментации и не влияет на вязкость дисперсии. Свойства покрытий на их основе незначительно изменяются при введении исследованных полиэлектролитов, при этом может быть обеспечена биоцидность формируемых покрытий при оптимальном выборе полимера и его концентрации. Изучено влияние исследованных полиэлектролитов на реологические свойства пигментированных материалов, эксплуатационные свойства, стойкость покрытий к воздействию грибов *Aspergillus niger* и установлены эффективные концентрации добавок при которых обеспечивается подавления их роста.

УГЛЕРОДНЫЕ НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

Черненко Д.Н.*, Смыслов А.Г., Макаров И.С., Куличихин В.Г.

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

**onizsky@mail.ru*

В настоящее время углеродные волокнистые материалы получили новый импульс развития и находят возрастающий спрос в различных областях техники и промышленности. Это обусловлено специфическими свойствами углеродных волокон: уникальные физико-механические характеристики, электропроводность, химическая и термическая стабильность, жаропрочность и жаростойкость при низкой плотности и др.

В течение последних лет развитие технологий углерод-углеродных и углерод-керамических композитов, армированных углеродными тканями из вискозных волокон, совпало с повышенным спросом на теплозащитные углеродные волокнистые материалы в связи с закрытием производств растворимой целлюлозы на Байкальском ЦБК и вискозных кордных нитей на комбинатах химических волокон.

Отсутствие в настоящее время в российской промышленности производства ГЦ-волокон, нестабильность и санкционные запреты зарубежных поставок, а также различие качества поставляемого сырья – вискозной кордной нити от различных поставщиков, делает актуальной проблему получения стабильного углеродного волокнистого материала на основе сырья из растительной целлюлозы отечественного производства.

Цель работы: разработка технологического процесса получения углеродного волокнистого материала на основе сырья из растительной целлюлозы отечественного производства.

Объект исследования: материал нетканый льносодержащий, комбинированный с армирующими вискозными волокнами отечественного производства

Методы исследования: ИК спектроскопия, термогравиметрический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, механические свойства.

Результаты и их обсуждение: На рисунке 1 приведена блок-схема получения теплозащитного нетканого материала из полотен на основе льняной целлюлозы.

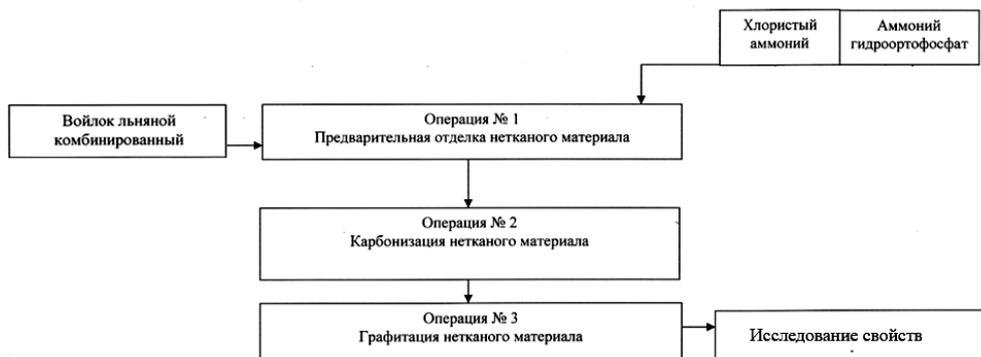


Рис. 1. Блок схема технологического процесса получения углеродного волокнистого материала

На рисунке 2 приведены микрофотографии исходного нетканого полотна, полученного иглопробивным способом, и полученного из него углеродного полотна в двух проекциях после процесса графитации.

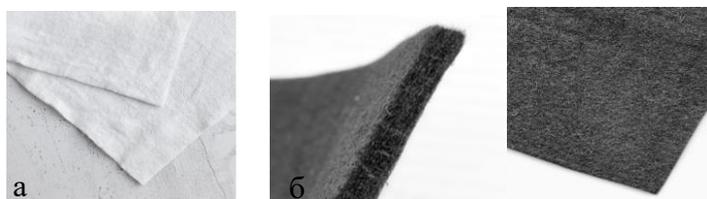


Рис. 2. Исходный нетканый льносодержащий материал комбинированный (а); углеродный волокнистый материал из нетканого льносодержащего материала (б)

На рисунке 3 приведен спектр комбинационного рассеяния и ПЭМ микрофотографии, свидетельствующие о появлении в углеродных волокнах графитовой структуры с характерным межплоскостным расстоянием.

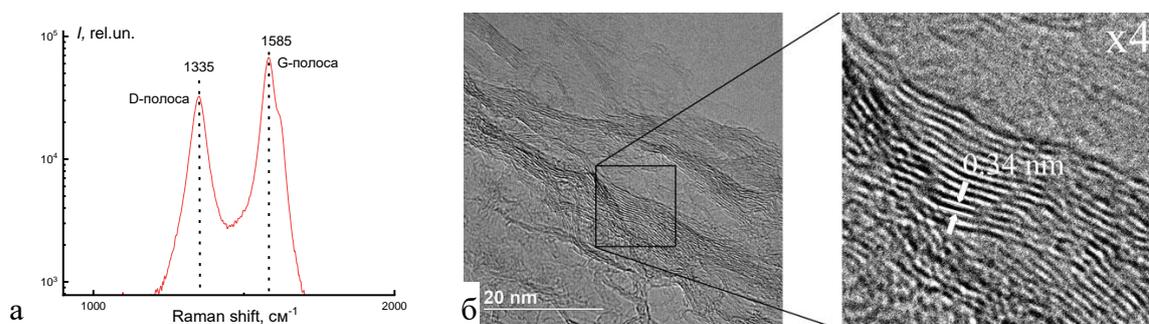


Рис. 3. Спектр КР углеродных нетканых материалов, полученных при $T=2400^{\circ}\text{C}$ (а); ПЭМ-микрофотографии скола углеродных волокон, полученных из карбонизованного войлока, при различном увеличении (б) [1]

Основные характеристики полученного теплозащитного углеродного материала представлены в таблице. Обращают на себя внимание высокие содержание углерода и значение поверхностной плотности при приемлемых механических характеристиках, а также чрезвычайно низкий коэффициент теплопроводности, который практически на порядок ниже, чем у аналогичных материалов, полученных из полиакрилонитрильного прекурсора. Именно этот показатель делает углеродные материалы из целлюлозы высоко востребованными.

Таблица. Свойства полученного нетканого углеродного полотна.

Наименование показателя	Значение
1 Содержание золы, массовая доля, % не более	1
2 Объёмная плотность, г/см ³ не менее	1,4
3 Поверхностная плотность, г/м ² не менее	70
4 Содержание углерода, % не менее	99
5 Коэффициент теплопроводности, Вт/(м*К)	0,06-0,09
6. Разрывная нагрузка, Н	5-9

Заключение: отработана технология формирования нетканых полотен из льняной целлюлозы, армированной вискозным штапелем, и осуществлена их карбонизация и графитация с получением высококачественного теплозащитного углеродного материала, востребованного для применения в различных областях современной техники.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН

1. I.S. Makarov, A.G. Smyslov, D.N. Chernenko, M.I. Vinogradov, S.A. Legkov, I.S. Levin, H.A. Arkharova, V.G. Kulichikhin Preparation of Nonwoven Carbon Materials from Fabrics Based on Flax Cellulose and Viscose Fibers ISSN 0965-545X, Polymer Science, Series A, 2023. © Pleiades Publishing, Ltd., 2023

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТВЕРДОФАЗНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ НА ВЯЗКОУПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ГОМОГЕННОСТЬ ФОРМОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Шабеко А.А.*, Зуев К.В., Мирджанов М.Х., Френкин Э.И.

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

**shaa@ips.ac.ru*

Переработка целлюлозы в наиболее востребованные изделия – волокна и плёнки – сталкивается с серьезным препятствием ввиду наличия в ее строении первичных и вторичных гидроксильных групп, образующих высокоорганизованную систему внутри- и межмолекулярных водородных связей. По этой причине наиболее распространённые промышленные технологии переработки целлюлозы (в частности, вискозный и медноаммиачный процессы) включают её химическое модифицирование. В настоящее время на их смену приходят более экологичные и эффективные методы прямого растворения целлюлозы, наиболее перспективным из которых является получение формовочных растворов в N-метилморфолин-N-оксиде (ММО-процесс).

В лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН была разработана и продолжает совершенствоваться модификация ММО-процесса, в основе которой лежит так называемый процесс твердофазной активации – взаимодействие целлюлозы и растворителя (ММО) в твёрдой фазе в условиях сильного сдвигового воздействия и давления, в результате чего образуются твёрдые растворы целлюлозы, пригодные для формования после их нагрева выше температуры плавления (100-120 °С).

Мы провели исследование растворимости целлюлозы разного происхождения (древесное и растительное сырье) в ММО с различной степенью гидратации при варьировании интенсивности проведения процесса твердофазной активации. Твердофазную обработку проводили с использованием двухшнекового экструдера со специально подобранной конфигурацией транспортирующих и кулачково-истирающих элементов [1]. Интенсивность механического воздействия на сырье определялась числом сконфигурированных в экструдере зон активации и продолжительностью процесса (числом циклов). Для растворов целлюлозы в ММО, полученных в разных условиях, определяли термические и реологические характеристики, гомогенность в расплавленном состоянии, а также формуемость по ранее разработанному способу [2].

Было отмечено, что для 12-18 %-ных растворов целлюлозы как в моногидратной (МГ), так и в высокоплавкой форме ММО с увеличением числа циклов активации происходит существенное падение вязкоупругих характеристик: значения модулей накопления (G') и потерь (G'') снижаются с 10^4 - 10^5 Па до 10^2 - 10^3 Па (при 2-х кратном увеличении длительности процесса) и далее до 10^1 - 10^2 Па (для 3-х кратного увеличения

длительности). При этом растворы целлюлозы, полученные при минимальной интенсивности воздействия, демонстрируют нестабильные вязкоупругие характеристики и узкий диапазон линейной вязкоупругости (ЛВУ) с преобладанием упругих характеристик над вязкими ($G' > G''$). В то же время растворы, полученные в условиях повышенной интенсивности механического воздействия, проявляют стабильные характеристики, типичные для изотропных расплавов, и широкий диапазон ЛВУ.

Причиной такого снижения вязкоупругих характеристик, скорее всего, является падение степени полимеризации (СП) целлюлозы в условиях длительных интенсивных механических нагрузок. Это явление может быть использовано в технологии для нивелирования влияния качества исходного целлюлозного сырья. Например, при использовании целлюлозы с высоким СП (в нашем случае растительной целлюлозы мискантуса с СП 1000) приходится снижать её концентрацию в растворе, что ухудшает экономичность и эффективность процесса. Вместо этого можно увеличить длительность твердофазной обработки и привести характеристики сырья к требуемым значениям по вязкости.

С точки зрения пригодности полученных растворов для формирования волокон было установлено, что увеличение интенсивности механического воздействия приводит к улучшению гомогенности растворов целлюлозы в расплавленном состоянии, при этом температура достижения изотропного состояния снижается. На основе полученных результатов, был найден оптимальный режим формирования волокон, учитывающий разнонаправленное влияние на вязкоупругие свойства формовочного раствора факторов температуры, концентрации сырья и степенью его предварительной твердофазной обработки.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

2. Патент RU 214 665 U1. Экструдер для получения прядильного раствора целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде для изготовления формованного изделия / В.Г. Куличихин, Л.К. Голова, К.В. Зуев, А.А. Шабеко, М.В. Азанов, Л.Р. Дьяченко, Д.В. Шульженко, И.Ю. Бессонова; 09.11.2022, Бюл. № 31, 20 с.

3. Патент RU 2787619 C1. Экструзионный способ получения прядильного раствора целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде для изготовления формованного изделия / В.Г. Куличихин, Л.К. Голова, Ю.А. Егоров, М.И. Виноградов, К.В. Зуев, М.В. Азанов, Л.Р. Дьяченко, Д.В. Шульженко, И.Ю. Бессонова. 11.01.2023, Бюл. № 2, 17 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩЕГО НА
ОСНОВЕ ИЗОМЕТИЛТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА,
ТРИЭТАНОЛАМИНА И ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ ПРОПИТКИ
СТЕКЛОТКАНИ МАРКИ Т-10**

Ширейкина В.С.*, Апексимов Н.В.

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В Ломоносова, Москва

[*tory735@yandex.ru](mailto:tory735@yandex.ru)

Аннотация: В работе изучены реологические, реокинетические и термодинамические свойства низковязкого связующего горячего отверждения на основе эпоксидианового олигомера, отвердителя ИМТГФА и ТЭА, применяемого в качестве ускорителя, предназначенного для пропитки армирующих наполнителей методами RTM, LRTM и VARTM. Показано, что при повышении содержания ТЭА в связующем возрастает вязкость, краевой угол смачивания, поверхностное натяжение.

На сегодняшний день, высокопрочные теплостойкие стеклопластики являются одними из наиболее востребованных армированных композиционных материалов. Они используются в различных отраслях науки и техники, поэтому исследование реологических свойств связующего для пропитки стеклоткани, является актуальной.

Объекты исследования:

Связующее на основе: изометилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА), триэтанолamina(ТЭА) изэпоксидного олигомера марки (ЭО) ЭД-20

Методы исследования:

Реологические и реокинетические исследования по Гепплеру РД 50-366-82, метод пластины Вильгельми ГОСТ Р 50003-92, метод определения краевого угла смачивания ГОСТ 7934.2-74

Обсуждение результатов:

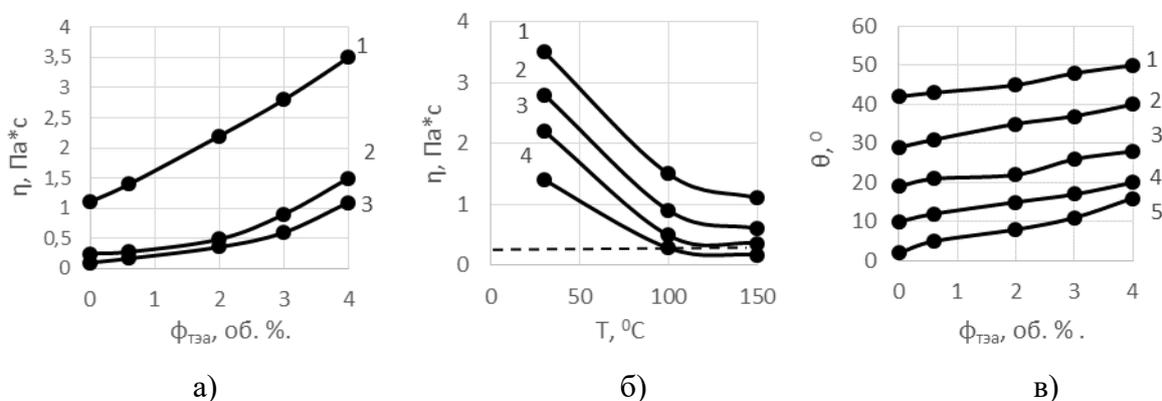


Рис. 1. (а)- Зависимость вязкости(η) от содержания ТЭА в связующем при температуре (T), где 1 - 30⁰С; 2 - 100⁰С; 3 - 150⁰С; (б) и от температуры при разном содержании ТЭА ($\phi_{TЭА}$), где 1 – 4,0; 2 – 3,0; 3 – 2,0; 4 – 0,6 об. %; а (в) это зависимость краевого угла смачивания (θ) от содержания ТЭА, где 1 – 20⁰С; 2 – 40⁰С; 3 – 60⁰С; 4 – 80⁰С; 5 – 150⁰С

В результате исследований эпоксидианового связующего на основе ЭО марки ЭД-20 и ИМТГФА было установлено, что при увеличении процентного содержания ТЭА вязкость и краевой угол смачивания композиции возрастает. Оптимальная температура отверждения при содержании ТЭА 0,6-2 об. %, соответствует 100°C , а для 3 об. % и более - 150°C .

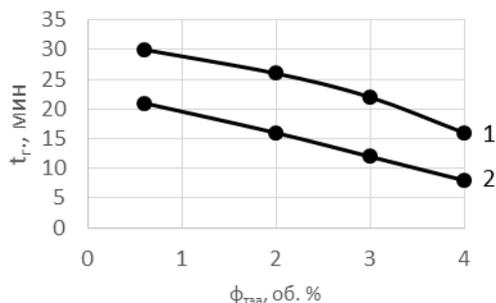


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования эпоксидианового связующего на основе ЭО марки ЭД-20 и ИМТГФА от содержания ТЭА, где 1 – 150°C ; 2 – 180°C

Время гелеобразования (t_g) при увеличении процентного содержания ТЭА уменьшается. Согласно проведенным исследованиям, выбранные композиции с содержанием ТЭА 0,6-2 об. % отвердились при 150°C за 28 минут, а при 180°C за 17 минут.

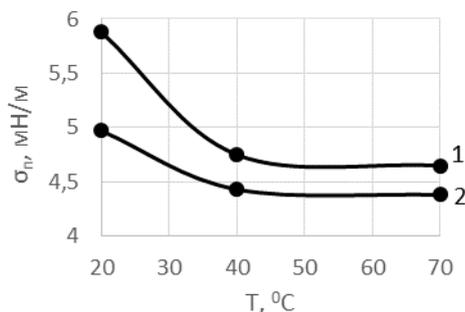


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения (σ_p) от температуры композиции ЭД-20+ИМТГФА с разным содержанием ТЭА, где 1 – 0,6 об. %; 2 – 2 об. %

Поверхностное натяжение при увеличении температуры уменьшается не линейно и симбатно относительно концентрации. При изменении T от 20 до 40°C наблюдается резкое снижение σ_p , при дальнейшем прогреве до 70°C практически не изменяется.

Закключение:

На основе проведенных исследований для пропитки стеклянной ткани рекомендуется использовать связующее с содержанием ТЭА не более 2 об.%, так как при повышении процентного содержания ТЭА возрастает вязкость, краевой угол смачивания, поверхностное натяжение выше рекомендуемых в литературе значений, а также уменьшается время гелеобразования, что ухудшает технологичность связующего.

1. Гилев В.Г., Комар Л.А., Осоргина И.В., Пелевин А.Г. Экспериментальное исследование процессов отверждения эпоксидного связующего эд-20 // Москва, Вестник ПГУ. Физика. 2019. №4, с. 17-23.
2. Реологические свойства теплостойких связующих на основе полифункционального эпоксидного олигомера / А. Ю. Зарубина, В. С. Кожевников, А. Н. Трофимов [и др.] // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2013. – Т. 8, № 3. – С. 63-66.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТОК ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ПАВ, МОДИФИРОВАННЫХ НАНОТРУБКАМИ ГАЛЛУАЗИТА

Шишханова К.Б.*, Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

[*kamillashishkhanova@gmail.com](mailto:kamillashishkhanova@gmail.com)

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.

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.

Показано, что наночастицы увеличивают вязкость при нулевом сдвиге более чем на порядок. Более того, они вызывают появление еще одного плато на кривой текучести. Зависимость вязкости от скорости сдвига с двумя участками истончения при сдвиге и плато между ними является особенностью системы червеобразные мицеллы/галлуазит, которая ранее не наблюдалась ни в одной системе. В то же время аналогичное плато в середине кривых текучести было обнаружено в растворах амфифильных пептидных нанотрубок, покрытых аргинином [1], и в полимерных нанокомпозитах, содержащих глину [2,3]. В этих системах плато было присвоено промежуточному стабильному состоянию сложной системы, при котором часть образца [1] или один из двух компонентов, составляющих образец [2,3], выровнены и ориентированы вдоль потока.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда
(проект 21-73-30013).*

1. I.W. Hamley, S. Burholt, J. Hutchinson. Shear alignment of bola-amphiphilic arginine-coated peptide nanotubes. *Biomacromolecules.*, 18 (2017), pp. 141-149.
4. V.G. Kulichikhin, A.Y. Malkin. The role of structure in polymer rheology: review
5. *Polymers (Basel).*, 14 (6) (2022), p. 1262
6. V.V. Makarova, M.Y. Tolstykh, S.J. Picken, E. Mendes, V.G. Kulichikhin. Rheology-structure interrelationships of hydroxypropylcellulose liquid crystal solutions and their nanocomposites under flow. *Macromolecules.*, 46 (2013), pp. 1144-1157.



Перерабатываем
лен с 2004 года

Своя
лабораторная
база

Технология
отбеливания
без хлора

Хорошо
впитывает
и отдает влагу

Способствует
поддержанию
комфортного
микроклимата

 **ЛИНУМ**[®]

переработка натуральных волокон с 2011 года





НПО БИОТЕХКОМПОЗИТ

акционерное общество

АО НПО «БИОТЕХКОМПОЗИТ», ИНН 5049025090 / ОГРН 1205000037978
140170 Россия, г. Шатура Московской обл., ул. Савушкина, д.3, пом.118-120; 128-130
+7 495 632 02 12; e-mail: info@biotekhhkompozit.ru

Уникальные промышленные технологии полного цикла производства целлюлозы различного назначения из древесного и недревесного сырья.

Собственная развивающаяся сырьевая база недревесного сырья в виде плантаций недревесного целлюлозосодержащего сырья (мискантус сорта Сорановский, лён, техническая конопля и др.) в Московской и Владимирской областях.

Опытно-промышленное производство целлюлозы в Орехово-Зуевском районе Московской области.

Экономически эффективная импортозамещающая промышленная технология производства флафф-целлюлозы полностью соответствующих ТУ Минпромторга России. Опытно-промышленные партии флафф-целлюлозы из различного целлюлозосодержащего сырья успешно прошли испытания в условиях реально действующих производств санитарно-гигиенических изделий.

Экономически эффективные импортозамещающие промышленные технологии производства хвойной беленой целлюлозы холодного облагораживания и растворимой целлюлозы из мискантуса.

На завершающей стадии совместная с ИНХС РАН многолетняя НИОКР на предмет возможного применения такой целлюлозы для получения технических гидратцеллюлозных волокон типа лиоцелл путем растворения целлюлозы в метилморфолиноксиде и реализации сухо-мокрого способа формования.

Компания планирует ввести в 2025 году в эксплуатацию заводские производственные мощности по выпуску целлюлозы из лубяных культур и мискантуса сорта Сорановский, а также по холодному облагораживанию хвойной целлюлозы.

Приглашаем к сотрудничеству профессиональных участников рынка.

Исследовательское оборудование ГК «ФИАНУМ ЛАБ»

ГК «ФИАНУМ ЛАБ» занимается разработкой и внедрением современных технологий в сфере лабораторного оборудования, измерительных средств и программного обеспечения в материаловедении и нефтегазовой отрасли. Профильным направлением деятельности компании является разработка научно-исследовательских и учебных лабораторий нефтегазового и металлургического сектора.

ГК «ФИАНУМ ЛАБ» обладает собственным производством, сервисным центром и штатом технических специалистов, оказывающих консультационную, гарантийную и постгарантийную поддержку пользователям. Наличие склада запасных частей в Москве позволяет максимально оперативно обеспечивать пользователей резервными компонентами и запасными частями к оборудованию.



Одной из собственных разработок группы компаний является **ЯМР-анализатор «ФИАНУМЛАБ»**, который предназначен для изучения петрофизических свойств горных пород. Это российская технология, предлагающая новые стандарты точности и применимости. За счёт использования магнитно-резонансной системы высокой частоты до 22 МГц система позволяет уменьшить время анализа, влияние шума, а также позволяет проводить анализ с меньшим временем между эхо-импульсами.

Также ГК «ФИАНУМ ЛАБ» поставляет высокотехнологичное оборудование для анализа в области нефтехимии, производителем является PSL Systemtechnik (Германия).



Малогобаритный испытательный стенд **PSL Cold Finger mCF2** – система анализа по методу «холодного стержня» для работы в стационарной или в передвижной (полевой) лаборатории. Установка предназначена для моделирования процессов выпадения и отложения АСПО в лабораторных условиях. Испытания позволяют анализировать степень содержания парафина, парафиновых отложений в пробах сырой нефти, а также проводить разработку ингибиторов парафиноотложения и выполнять подбор их оптимальной концентрации.

Установка **Wax Flow Loop (WFL)** – это полностью автоматизированный стенд для поточных циклических испытаний с целью оценки осаждения смол, асфальтенов, парафинов в трубопроводах.



Испытательный стенд **Differential Scale Loop** – полностью автоматизированный испытательный стенд для исследования процесса образования солевых отложений и засорения трубопровода.

Вискозиметр высокого давления **High Pressure Viscometer (HPV)** является вискозиметром ротационного типа. При помощи данного типа вискозиметров возможно измерять вязкость или величину скорости сдвига как независимых (ньютоновских) жидкостей, так и зависимых (неньютоновских) жидкостей. Система HPV имеет широкий диапазон рабочего давления (до 1500 бар, 27750 psi) и температуры (до 200 °С).



Заказать продукцию ГК «ФИАНУМ ЛАБ» можно, оставив заявку на сайте fianum-lab.com или по телефону +7 (495) 109-23-21.

СПИСОК АВТОРОВ

А

Aginstein A.	7	Валуев И.Л.	52
Акентьев А.В.	36	Ванчугова Л.В.	52
Алентьев А.Ю.	37, 54, 61	Варфоломеева Л.А.	54, 57, 59, 61, 90
Алтунина Л.К.	163	Васильева Е.В.	150
Анисимова С.В.	112	Ващенко А.Ф.	54, 57, 59, 61, 90
Антипов М.С.	40	Виндижева А.С.	63
Антонов С.В.	82	Виноградов М.И.	64, 78, 132, 147
Апексимов Н.В.	175	Власова А.В.	82
Атаханов А.А.	42	Вовкотруб П.А.	67, 156
Ашуров Н.Р.	42	Возняк А.И.	127

Б

Бадмаев Б.Б.	92
Бажин П.М.	40
Базарова В.Е.	44
Байказиев А.Э.	165
Бахтияров А.В.	154
Белоусов М.В.	100
Беляев С.М.	44
Бердиназаров К.Н.	42
Бермешев М.В.	127
Бибик Е.Е.	140
Богословский А.В.	46
Бондаренко Р.А.	48
Борисов И.Л.	141
Букичев Ю.С.	48
Быков А.Г.	49
Быкова Н.Ю.	129

В

Vasilyev G.	7
Вайцель Д.Э.	130

Возняковский А.А.	69
Возняковский А.П.	69, 161
Волков В.В.	44
Вшивков С.А.	9, 143

Г

Гамлицкий Ю.А.	71
Гареев А.Р.	150
Герасименко П.С.	76, 110
Герасин В.А.	169
Глухова С.А.	126
Голова Л.К.	64
Голубев Г.С.	141
Голубев Я.В.	59, 78, 80, 104, 110
Горбатова В.Н.	74
Горбунова И.Ю.	73, 88, 99, 119, 136
Гордеева И.В.	74
Горшкова М.Ю.	52
Горячук И.О.	152
Григорьевская И.И.	95
Грушевенко Е.А.	141
Громин С.А.	82

Гулин В.В. 29, 84

Гусева М.А. 87

Д

Давидьянц Н.Г. 88

Дарьин Л.А. 90

Дембелова Т.С. 92

Деркач С.Р. 11

Джага А.О. 48

Джардималиева Г.И. 48

Дударева Т.В. 74

Дудка Д.В. 94

Дулина О.А. 134

Дюдина В.А. 52

Е

Евтушенко А.М. 95

Емельянов С.В. 44

Ершов П.А. 63

Ефимов И.А. 9

Ж, З

Zussman E. 7

Жанситов А.А. 168

Жигарев В.А. 127

Журавский Н.А. 102

Замятин А.А. 152

Зуев К.В. 173

И

Иванов А.С. 40

Иванов В.С. 97

Ильин С.О. 99, 105, 127

Ильина С.О. 99

Исаков Н.А. 100

Искаков Р.М. 132

К

Кадыйров А.И. 101

Каминская С.С. 107

Кербер М.Л. 73, 136

Кожевников И.С. 46, 163

Кожемова К.Р. 63

Колоколкина Н.В. 19

Коробко Е.В. 102

Костромина Н.В. 119

Котомин С.В. 104, 105, 107

Кравченко И.В. 16

Кравченко Т.П. 88

Красоткина И.А. 74

Крючков И.А. 109

Кузин М.С. 76, 80, 110

Куличихин В.Г. 12, 59, 64, 110, 122,

124, 132, 147, 170

Л

Левицкая А.В. 112

Ленченкова Л.Е. 114

Лепехин Е.С. 137

Лобанов Д.А. 154

Ломовкин В.В. 156

Лукашов Н.И. 109

Люсова Л.Р. 82

М

Martin P. 7

Макаров И.С. 64, 132, 147, 170

Маковецкий А.А. 152

Максимов А.С. 116

Малаховский С.С. 119

Малинкина О.Н. 137

Малкин А.Я. 15, 76

Мальгина А.С.	130	Полунин С.В.	73, 136
Мамхегов Р.М.	165	Полякова М.Ю.	141
Маркова Л.В.	102	Пономарев И.И.	37, 57, 59, 61
Махотина Л.Г.	112	Приданкина Д.В.	137
Машанов А.Н.	92	Прокопий И.В.	126
Мерекалов А.С.	121	Пышнограй Г.В.	130
Миляева О.Ю.	138		
Мирджанов М.Х.	173	Р	
Миронова М.В.	52, 110, 121, 122, 124	Рабчинский М.К.	67, 156
Митюков А.В.	94	Рафикова А.Р.	138
Михайлов П.А.	124	Редина Л.В.	19
Молчанов В.С.	126, 178	Родинова В.Д.	140
Моронцев А.А.	127	Рожков А.Н.	21
Мурзаканова М.М.	165	Рохманенков А.С.	109
Мусов Х.В.	168	Рохманка Т.Н.	141
		Рошин Д.Е.	16
Н		Руденко А.О.	21
Наземутдинова В.Р.	127	Русинова Е.В.	9, 143
Неверовская А.Ю.	161	Ряховский Д.В.	152
Нижников А.А.	100		
Никитина К.М.	73	С	
Носков Б.А.	36, 100, 129, 138	Садовников К.С.	127
		Сальников В.Д.	63
О		Сафаров Ф.Э.	114
Обидин И.М.	104	Симонов-Емельянов И.Д.	166
Олихова Ю.В.	119	Скворцов И.Ю.	23, 59, 61, 76, 110
Онучин Д.В.	73	Слонов А.Л.	63, 168
		Смирнова К.А.	145
П		Смыслов А.Г.	147, 170
Павлик А.С.	114	Соболева Т.А.	150
Павлюк Ю.А.	130	Соколов В.И.	152
Пальчикова Е.Э.	64, 132	Соляев Ю.О.	48
Патлажан С.А.	16	Степанов Г.В.	154
Пахомов П.М.	17, 145	Столин А.М.	25, 40
Печникова Ю.Ю.	95	Столярова Д.Ю.	67, 156
Покидько Б.В.	134	Стороженко П.А.	154

Сторожук А.П.	126
Субботин А.В.	27
Суриков П.В.	158, 166
Сырцова Д.А.	37

Т

Тальрозе Р.В.	121
Телин А.Г.	114
Тимощук Е.И.	150
Тлупов А.Ф.	168

Ф

Филиппова О.Е.	126, 178
Филиппова Ю.А.	159
Французова Ю.В.	161
Френкин Э.И.	173
Фуфаева М.С.	163

Х

Хакулова Д.М.	165
Хакяшева Э.В.	165
Харламова К.И.	166
Хаширова С.Ю.	63, 165, 168
Хижняк С.Д.	17, 145
Хохлов А.В.	29, 84, 150
Хрусталеv А.Н.	44
Хту Мьят Ко Ко	169

Ц, Ч

Цыганов Е.А.	129
Чвалун С.Н.	67
Черненко Д.Н.	147, 170
Черных В.Я.	32, 49, 116

Ш

Шабеко А.А.	173
Шамбилова Г.К.	132
Шандрюк Г.А.	121
Шиповская А.Б.	137
Ширейкина В.С.	175
Шишханова К.Б.	178

Я

Якубов Р.Н.	114
Якушева О.А.	159
Янилкин А.В.	109

