

**СЕКЦИЯ «ФИЗИКА»**  
**ПОДСЕКЦИЯ «МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА»**

**Влияние топологии неоднородной молекулярной матрицы на кинетику  
гетероаннигиляционных взаимодействий**

**Баратова А.А.**

*Докторант Ph.D естественно-технического факультета  
Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

*E-mail: [aliya\\_baratova@mail.ru](mailto:aliya_baratova@mail.ru)*

Работа посвящена исследованию влияния структурной организации неоднородной молекулярной матрицы на кинетику гетероаннигиляционных взаимодействий, смоделированных в рамках теории вероятностных клеточных автоматов.

Кинетика гетероаннигиляционных взаимодействий и топология образующихся пространственно-временных структур определяются характером начального распределения молекул взаимодействующих частиц. Анализ кинетических зависимостей гетероаннигиляционных взаимодействий в системах с начальным хаотическим, мультифрактальным, кластерным распределениями взаимодействующих частиц показал, что если локальные структурные элементы (кластеры), образующие молекулярную матрицу, имеют одинаковые размеры и топологию, а структурная организация матрицы в целом не изменяется в результате межмолекулярных взаимодействий, то при описании кинетики гетероаннигиляционных взаимодействий может быть применен простой формально-кинетический подход. Разрушение кластеров при гетероаннигиляционных взаимодействиях или случайное образование кластеров разных размеров и топологии в результате миграции энергии электронного возбуждения по донорной подсистеме приводит к отклонению от зависимостей, получаемых на основе формально-кинетических уравнений. Для описания протекающих в такой матрице межмолекулярных взаимодействий следует применять фрактально-кинетический подход, позволяющий учитывать топологические особенности образующих матрицу неоднородно распределенных локальных структурных элементов.

Анализ поведения скоростного коэффициента реакции гетероаннигиляции показал, что его значение увеличивается при увеличении температуры матрицы и уменьшается с увеличением начального размера кластера. Наблюдаемые уменьшения скоростного коэффициента реакции гетероаннигиляции связаны с замедлением разрушения кластеров больших размеров при гетероаннигиляционных взаимодействиях. Разрушение молекулярных кластеров малых размеров в результате миграции энергии и гетероаннигиляционных взаимодействий или случайное образование кластеров различных размеров и топологии приводит к появлению различных кинетических режимов на ближне- и дальневременном участках кинетической зависимости, задаваемых значениями соответствующих скоростных коэффициентов.

При этом, увеличение периодической составляющей в распределении локальных областей при увеличении размера кластера и изменении его топологии приводит к замедлению реакции гетероаннигиляции, что позволяет сделать вывод о наличии корреляций между кинетическими параметрами, характеризующими изменение структурной организации матрицы в результате межмолекулярных взаимодействий, и начальной структурной организацией молекулярной матрицы, количественно описываемой параметром упорядоченности.

Наблюдаемое уменьшение информационной энтропии связано с переходом к упорядоченным режимам через возникновение локальной упорядоченности а, следовательно, с возникновением организованного поведения системы в целом. Аналогичный характер в поведении информационной энтропии для случаев начального

хаотического и одночастичного распределений молекул позволил сделать вывод о том, что наиболее чувствительны к образованию локальных структурных элементов молекулярной матрицы при гетероаннигиляционных взаимодействиях фрактальные параметры матрицы.

## **Гидроакустическая защита морских нефтегазовых сооружений от гидродинамических воздействий**

**Гвоздков И.А.<sup>1</sup>**

*Студент 2 курса факультета теплоэнергообеспечения  
Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,  
Волгоград, Россия*

*E-mail: [ivan\\_gvozdkov@mail.ru](mailto:ivan_gvozdkov@mail.ru)*

Морские нефтегазовые сооружения (МНГС) осуществляют процессы, связанные с добычей, транспортировкой, хранением и обработкой нефти и газа с месторождений, расположенных на акваториях морей и связанных с ними водоемов. МНГС, опирающиеся на дно моря в своем конструктивном оформлении должны обязательно иметь опорные устройства. Они позволяют передать на грунтовое основание нагрузки от веса самого сооружения и размещенного на нем оборудования. Кроме того, опорные устройства передают на грунтовое основание усилия от воздействий окружающей среды: ветра, волн, течений, давления льда, возможного навала судна при причаливании и т.п. Как правило, верхняя часть МНГС находится выше поверхности моря ровно настолько, чтобы волны, течения и лед не оказывали силового воздействия на верхние конструкции. Все нагрузки в период эксплуатации МНГС воспринимаются в основном опорными устройствами.

Гидростатическое давление, а также силовое воздействие движущейся жидкости являются одними из важнейших факторов при создании расчетных схем, генеральных сил, нагрузок и воздействий. Кроме постоянных сил воздействия ветер и течение жидкости могут, при определенных условиях, вызвать нестабильные силовые воздействия переменных как по величине, так и по направлению. При определении сил гидродинамического воздействия на МНГС необходимо учитывать форму объектов обтекаемых потоком, а также их положение относительно поверхности и дна океана или другого водоема.

При обтекании конструкции МНГС течение приобретает турбулентный характер. В качестве гидроакустической защиты предложена установка пьезогенераторов для создания таких условий, чтобы ослабить турбулентные касательные напряжения. Дополнительный турбулентный слой, создаваемый пьезогенераторами и внешний турбулентный слой течения океана, при определенной частоте работы пьезогенератора взаимно гасят друг друга в области соприкосновения. Существенную роль в гашении внешнего турбулентного слоя будет играть явление интерференции колебаний, создаваемых пьезогенераторами. При этом внешний турбулентный слой делится на несколько областей с меньшим количеством энергии. В результате трение каркаса конструкции МНГС существенно уменьшается.

Проведенные модельные эксперименты показали, что гидроакустическая защита является эффективным средством от гидродинамических воздействий.

### **Литература**

1. Бородавкин П.П. Морские нефтегазовые сооружения: Учебник для вузов. Часть 1. Конструирование. - М. ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006.

---

<sup>1</sup> Автор благодарит научного руководителя, к.ф.-м.н., доцента кафедры физики Нестерова В.Н. за постановку задачи, обсуждение результатов работы и формулировку основных выводов.

2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. – 3-е изд., перераб. – М.: Наука. Гл. ред. Физ-мат. Лит., 1986.
- Теоретическое и численное исследование фронта горения на основе уравнения реакции-диффузии-адвекции.**

*Дмитриев А.В.<sup>1</sup>, Сенин Д.С.<sup>1</sup>, Грачёв Н.Е.<sup>2</sup>*

*студент*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*КНТЦ ОАО «НК «Роснефть», Москва, Россия*

*E-mail: [dmitriev\\_a.v@mail.ru](mailto:dmitriev_a.v@mail.ru)*

Актуальной задачей нефтяной отрасли является разработка и совершенствование методов увеличения нефтеотдачи (МУН). Одним из МУН являются термохимические методы, основанные на способности пластовой нефти вступать в реакции с нагнетаемым в пласт кислородом, сопровождающиеся выделением большого количества тепла – внутрипластовым горением. Различают несколько видов внутрипластового горения – сухое, влажное или сверхвлажное горение. При сухом горении в пласт через нагнетательные скважины доставляется воздух, образуется фронт горения, перемещающийся в направлении добывающих скважин. В результате этого прогревается внутрипластовое пространство, облегчая вытеснение нефти из пласта. Влажное и сверхвлажное внутрипластовое горение реализуется при помощи нагнетания в пласт вместе с воздухом еще и воды или пара. Это позволяет снизить температуру горения и расширить область прогрева впереди от фронта горения, что позитивно сказывается на увеличении эффективности данного метода.

Фронт горения можно представить в виде разрыва с резкими переходными слоями по температуре и концентрациям веществ. Существует обширная литература, посвященная рассмотрению формирования и динамики фронта горения при помощи уравнения реакции-диффузии-адвекции (РДА) (см., к примеру [1])

$$\alpha \varepsilon^2 \frac{\partial u}{\partial t} = \varepsilon^2 \Delta u - f(u) + \varepsilon^2 w(x) \nabla u,$$

описывающего эволюцию резкого переходного слоя. Причем  $u \in [0,1]$  - переменная величина,  $\varepsilon^2$  - коэффициент диффузии,  $f(u)$  - нелинейная скорость реакции. Рассмотрим данное уравнение в пространственно двумерной области  $D$  с гладкой границей  $\partial D$ . В качестве дополнительного условия потребуем отсутствия потоков через границу. Решение уравнения РДА будем искать в виде контрастной структуры типа ступеньки, что соответствует наблюдаемым в физических экспериментах [2] и гидродинамических моделях [3, 4] резким переходным слоям – фронтам внутрипластового горения.

В результате численных и асимптотических исследований получено выражение для формы фронта, а так же оценено время образования и ширина фронта. Найдена зависимость величины искривления фронта при действии гидродинамического возмущения.

### Литература

1. N. Vladimirova, V.G. Weirs, L. Ryzhik (2006) Flame capturing with an advection-reaction-diffusion model// Combustion Theory and Modeling, 10, 727.
2. Burger, J.G. and Sahuquet, B.C. (1972) Chemical Aspects of In Situ Combustion: Heat of Combustion and Kinetics// SPEJ 54.
3. I.Y. Akkutlu, Y.C. Yortsos (2005) The Influence of Advection on the Propagation of Flame Fronts// SPE 75128.
4. I.Y. Akkutlu, C. Lu, Y.C. Yortsos (2005) Insights into in-situ combustion by analytical and pore-network modeling// SPE 97927.

## Магнитная модуляция скорости дистанционной спин-селективной аннигиляции электронных возбуждений в полимерных растворах<sup>2</sup>

\*Дюсембаев Р.Н., \*\*Царан В.И.<sup>3</sup>

\*Аспирант, \*\*студент

Оренбургский государственный университет,  
Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург, Россия

E-mail: [r\\_dusembaev@mail.ru](mailto:r_dusembaev@mail.ru)

Кинетический режим парной аннигиляции электронных возбуждений в полимерных растворах может определяться конформационной динамикой макроцепей, на которых адсорбированы активированные молекулы. Это связано со стохастическим изменением расстояния между аннигилирующими центрами. Для возбуждений триплетного типа реакция их взаимной дезактивации становится спин-селективной, обуславливая ее магниточувствительность. Предложена новая модель магнитного эффекта триплет-триплетной аннигиляции электронно-возбужденных центров на полимерной цепи в растворе, учитывающая динамику конформационных переходов макромолекулы, формируемых в эффективном адиабатическом потенциале специального вида, обеспечивающего возможность необратимого расхождения партнеров по реакции на расстояния, исключающие их взаимодействие [1].

Конформационным колебаниям фрагментов макроцепи можно сопоставить потенциал  $V(z)$  параболического типа. В работе принято предположение о наличии ниспадающей ветви этого потенциала в некоторой характерной точке  $z=b$ . Истечение вероятности через излом потенциала  $V(z)$  из параболической ямы порождает распадный кинематический канал, который необходим для формирования магнитного эффекта: он неселективен по спину и является конкурентным для канала триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) через парное синглетное состояние.

Решение уравнения Фоккера-Планка для параболического потенциала

$V(z) = \kappa z^2 / 2$  имеет вид

$$g(z, \xi; t) = \frac{1}{\sqrt{\pi\theta(t)}} \exp\left[-\frac{[z - \xi \exp(-t/\tau_T)]^2}{\theta(t)}\right], \quad (1)$$

где

$$\theta(t) = 2D\tau_T[1 - \exp(-2t/\tau_T)]; \quad \tau_T = k_B T / (\kappa D).$$

Поток вероятности из ямы в точке  $z=b$

$$j(b, \xi; t) = D \left[ \frac{2[b - \xi \exp(-t/\tau_T)]}{\theta(t)} + \frac{\beta}{k_B T} \right] g(b, \xi; t)$$

, где функция  $g(z, \xi; t)$  определена формулой (1).

При  $t \rightarrow \infty$  получаем ненулевое стационарное значение плотности потока

$$j_{stat}(b) = D \left[ \frac{b}{D\tau_T} + \frac{\beta}{k_B T} \right] g_{eq}(b) = D \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi k_B T}} \left( \frac{\kappa b + \beta}{k_B T} \right) \exp\left(-\frac{\kappa b^2}{2k_B T}\right).$$

Вероятность  $W(t)$  отсутствия выхода из ямы к моменту времени  $t \rightarrow \infty$ , то есть вероятность отсутствия невозвратного конформационного перехода цепи записывается в виде

<sup>2</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ (грант № 08-02-99035-р\_офи) и задания Рособразования № 1.3.06.

<sup>3</sup> Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. проф. Кучеренко М.Г. за помощь в подготовке работы.

$$W(t) = \exp \left[ - \int_0^t j(b, \xi; t') dt' \right]. \quad (2)$$

В магнитном поле индукции  $B$  для бимолекулярной константы скорости  $K_{ann}(B)$  аннигиляции Т-центров на макроцепи, испытывающей конформационные переходы можем записать

$$K_{ann}(B) = K_D \left[ \frac{1}{9} \alpha + \left( 1 - \frac{1}{9} \alpha \right) \alpha \int_0^\infty \langle 00 | \rho(t | B) | 00 \rangle \chi(t) W(t) dt \right], \quad (3)$$

где

$$\chi(t) = \int_V U(z) g(z, t | z', t') dz,$$

$U(z)$  - дистанционно зависящая скорость обменно-резонансного акта ТТА;  $g(z, \xi; t)$  - функция (1) переходной плотности вероятности для параболического потенциала  $V(z)$ .

Спиновая динамика когерентных ТТ-пар молекул носит релаксационный характер в случае их вращательного движения диффузионного типа. Определены элементы матрицы

$$R_{NMN'M'} = 2 \operatorname{Re} \int_0^\infty dt \langle H_{SS}(\Omega_0)_{NN'} H_{SS}(\Omega)_{MM'} \rangle$$

спиновой релаксации (коэффициенты Редфилда) для случая затрудненных стохастических переориентаций триплетной молекулы в поле поворотного конформационного потенциала барьерного типа

$$R_{NMN'M'} = (-1)^{N'+M} \frac{D^2}{6\pi} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ N' & -N & N-N' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ M & -M' & M'-M \end{pmatrix} \times \\ \times \sum_{l=0}^\infty \frac{D_{rot} \varepsilon_l}{D_{rot}^2 \varepsilon_l^2 + \omega^2 (N-N')^2} \left\{ b_{l,2} - \sum_{k=0}^\infty a_{lk} b_{k,2} \right\} \left\{ c_{l,2} + \sum_{k=0}^\infty a_{lk} c_{k,2} \right\}$$

где  $\omega$  - зеемановская частота;  $\varepsilon_l = l(l+1)$  - спектр оператора свободных вращений,  $l = 1, 2, 3, \dots$ . 3j-символы сформированы из двух единичных спиновых моментов (отдельных Т-молекул). Коэффициенты  $a, b, c$  определяются через интегралы от поворотного конформационного потенциала  $V(\Omega)$  и сферических гармоник  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ .

Для жестко закрепленных на звеньях макроцепи Т-молекул спиновая динамика когерентных ТТ-пар имеет осцилляционный характер

$$\langle 00 | \rho(t | B) | 00 \rangle = \frac{2}{5} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{M=-2}^2 |\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle|^2 \left[ \frac{1 - \cos(\omega_J - M(\mu_B B / \hbar))t}{(\omega_J - M(\mu_B B / \hbar))^2} \right],$$

где  $\mu_B MB$  - зеемановская энергия Т-Т-пары с проекцией суммарного спина  $M$ ;  $H_{SS}$  - суммарный гамильтониан внутритриплетного спин-спинового взаимодействия;  $\hbar\omega_J = I_{exc} J(J+1)$  - обменная энергия дутриплетного состояния с моментом  $J$ . Расчеты магнитного эффекта выполнены как для случая спиновой релаксации (механизм Аткинса-Эванса), так и для случая регулярированной спиновой динамики.

### Литература

1. Kucherenko M.G. Features of electronic excitations spin-selective annihilation in DNA-solutions and protein structures // Abstracts of Third Russian-Japanese Seminar «Molecular and Biophysical Magnetoscience» SMBM-2008. Hiroshima. 2008.

## Варианты модернизации сепараторов-пароперегревателей Ленинградской АЭС

**Егоров М.Ю.<sup>4</sup>**

Аспирант

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
физико-механический факультет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [egorov12m2u@mail.ru](mailto:egorov12m2u@mail.ru)

В турбинах АЭС с РБМК-1000 для осушки и перегрева влажного пара применяются аппараты типа СПП-500-1. К началу модернизации проектный уровень перегрева  $t \sim 263^\circ\text{C}$  не достигался в  $\sim 88\%$  от общего числа аппаратов ЛАЭС. Температура перегрева составляла  $t \sim (213 \dots 269)^\circ\text{C}$ , оценки влажности пара на выходе из сепараторов составляли  $y > (2 \dots 3)\%$  при проектных  $0,2\%$ . Часть теплообменной поверхности ступеней перегревателей отглушена – до 40 из 130 модулей. Имела место корреляция уровня перегрева и числа отглушенных модулей.

Было предложено 10 отечественных вариантов модернизации СПП-500-1, среди которых

1. Конструкция с нижним расположением сепаратора (на основе СПП-1000-1 конструкции ЗиО), перегреватель с трубным пучком из труб с поперечным оребрением.

2. Конструкция с нижним расположением сепаратора (на основе СПП-1000-1 конструкции ЗиО), перегреватель с трубным пучком их труб с поперечным оребрением, в качестве греющего пара в первую ступень подаётся острый пар.

3. Модернизация СПП-500-1 посредством замены перегревателя на перегреватель с трубным пучком из труб с поперечным оребрением.

4. Модернизация СПП-500-1 посредством замены перегревателя на перегреватель с модулями шестигранной формы, поверхностью теплообмена из труб с двухсторонним обогревом, изготовленных из стойкого к усталостному разрушению титанового сплава.

5. Модернизация на элементной базе СПП-500-1 с применением кольцевого коллектора, эллиптическим верхним днищем, верхним расположением сепарационных блоков по концентрическим окружностям, перегреватель с модулями 325-1 и 273-1.

6. Модернизация на элементной базе СПП-500, перегреватель из многозаходных двухрядных и четырёхрядных спиральных змеевиков, эллиптическими верхним и нижним днищами.

7. Модернизация на элементной базе СПП-500 с одной ступенью перегрева из многозаходных однорядных конических спиральных змеевиков, эллиптическими днищами.

Большинство из этих вариантов сложно осуществить в условиях АЭС, и на ЛАЭС была заменена сепарационная часть СПП с использованием сепарационных пакетов Powervane фирмы «Балке-Дюрр», Германия. Об уровне эффективности применения на ЛАЭС Powervane и модернизации в целом можно будет судить по мере накопления опыта эксплуатации.

Анализ отечественных вариантов модернизации показывает перспективность использования конструктивных решений, заложенных в конструкцию СПП-500.

В настоящей работе предлагается провести дальнейшую модернизацию конструкции на базе змеевикового перегревателя СПП-500 [1]. Нами разработана уточнённая методика расчёта перегревателя СПП-500, результаты расчётов показали наличие необходимых конструктивных запасов теплообменной поверхности в обеих ступенях перегревателя.

### Литература

1. Егоров М.Ю., Федорович Е.Д. (2007) Совершенствование системы промежуточной сепарации и перегрева влажнопаровых турбин АЭС: анализ теплогидравлических

---

<sup>4</sup> Автор выражает признательность профессору, д.т.н. Федоровичу Е.Д. за помощь в подготовке тезисов.

процессов в конструкциях сепараторов-пароперегревателей на основе опыта эксплуатации // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. Выпуск 37. Современная физика. Труды молодых учёных. С. 339–350.

### Кинетика аннигиляции метастабильных электронных возбуждений в пористых сорбентах со сферическими нанополостями

Измодедова С.В.

аспирант

Оренбургский государственный университет, факультет радиофизики и электроники, Оренбург, Россия

E-mail: [otsvetizn@mail.ru](mailto:otsvetizn@mail.ru)

В работе методом лазерной (ИАГ: Nd<sup>3+</sup>) спектхронографии субмикросекундного разрешения исследована кинетика аннигиляции электронных возбуждений латерально-подвижных молекул кислорода (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>)) и адсорбированных на стенках сферической нанополости иммобилизованных триплетных (Т) возбуждений молекул органических красителей. Построена математическая модель процесса кроссаннигиляции в приближении сферической геометрии пор.

Парциальная скорость аннигиляции возбуждений определялась выражением

$$K(t|\theta') = 8\pi^2 R r_0 D \left( \frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{\theta=\pi-\theta'},$$

где  $G(t, \theta|\theta')$  - функция Грина уравнения диффузии на сфере

$$G(t, \theta|\theta') = \sum_k \frac{(2k+1)}{4\pi R^2} P_k(\cos\theta) P_k(\cos\theta') \exp\left[-\frac{k(k+1)Dt}{R^2}\right],$$

$D$  – коэффициент диффузии;  $P_k(\cos\theta)$  – полином Лежандра степени  $k$ .

Среднюю, по поверхности нанопоры, плотность Т-центров получаем интегрированием парциальных кинетических режимов– для аннигиляции односортных возбуждений с начальной плотностью  $n_0$

$$n(t) = \frac{1}{2} n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right) \int_0^{\pi-\theta_0} \frac{\sin\theta' d\theta'}{1+n_0 S(t|\theta')}, \quad S(t|\theta') = \int_0^t K(t'|\theta') \exp(-t'/\tau_T) dt'$$

Здесь  $\tau_T$  – время жизни возбуждённого триплетного состояния люминофора. Для интенсивности аннигиляционной замедленной флуоресценции тогда можно записать

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} n_0^2 \exp\left(-\frac{2t}{\tau_T}\right) \int_0^{\pi-\theta_0} \frac{K(t|\theta') \sin\theta' d\theta'}{[1+n_0 S(t|\theta')]^2},$$

В результате проведенных вычислений получены графики временных зависимостей концентрации возбуждённых молекул красителя, пропорциональных интенсивности фосфоресценции (рис.1) и интенсивности замедленной флуоресценции (рис.2) для пор разных размеров.

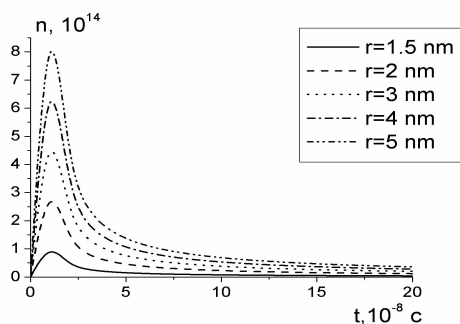


Рис. 1. Графики временных зависимостей концентрации возбуждённых молекул красителя для различных радиусов пор

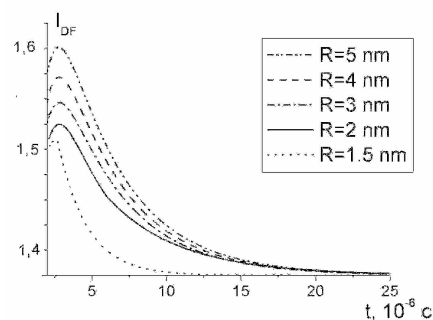


Рис. 2. Графики временных зависимостей интенсивности замедленной флуоресценции для пор различного радиуса

Из графиков видно, что при увеличении радиуса поры происходит рост амплитуды сигнала люминесценции и его затяжка во времени, что и наблюдалось в эксперименте, результаты которого показаны на рис. 3.

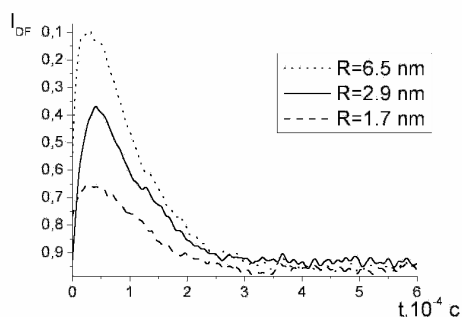


Рис. 3. Экспериментальные кинетические кривые интенсивности замедленной флуоресценции для пористых стекол с разными радиусами пор

В эксперименте использовались пористые стёкла с разными средними радиусами пор (6,5 нм; 2,9 нм и 1,7 нм). В поры внедрялись молекулы красителей акридинового оранжевого и эритрозина, которые подвергались, затем, лазерной активации. Из сравнения графиков рис.2 и рис.3 видно качественное согласие полученных теоретических данных с экспериментальными.

### Литература

1. Кучеренко М.Г. Определение морфогенных мезоструктурных характеристик поверхностей твёрдых тел и их композиций с некоторыми классами сурфактантов//материалы V Международной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций». Том 2. С. 149-156.
2. Кучеренко М.Г., Сидоров А.В. (2003) Кинетика статистической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре// Вестник Оренбургского государственного университета. №2(12).<sup>i</sup>



## Влияние ингредиентов, энергетических и силовых полей на величину коэффициента трения структурных элементов линейных полимеров

**Колупаев Б.Б.<sup>5</sup>**

*аспирант*

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина*

*E – mail: Boris\_Kolupaev @ ukr.net*

На основании того, что макромолекула линейных гибкоцепных полимеров закреплена, если закреплен хотя бы один из ее сегментов, предложена, описана и проанализирована ее динамическая модель при условии  $\varphi \leq \varphi \leq \varphi_{кр.}$  и  $\varphi_m \geq \varphi > \varphi_{кр.}$  (где  $\varphi$  - содержание высокодисперсного наполнителя;  $\varphi_{кр.}$  и  $\varphi_m$  - его содержание при критическом наполнении системы и величине форм-фактора, соответственно). Показано, что в случае воздействия на систему динамическим напряжением при продольной ( $l$ ) и сдвиговой ( $t$ ) деформации возникает трение ( $P_i$ ) структурных элементов макромолекулы, величина которого равна:

$$P_i = 4L_i E(\mu) / \omega \pi^4 \operatorname{tg} \delta_i, \quad (1)$$

где  $i=l,t$ ;  $L_i$  - общая длина структурных элементов, принимающих участие в процессе деформации;  $E(\mu)$  - модуль Юнга, сдвига, соответственно;  $\omega$  - частота деформации;  $\operatorname{tg} \delta_i$  - тангенс угла потерь. При этом величина коэффициента трения рассмотрена как мера, отнесенная к структурному элементу, средней силы, необходимая для движения (локального и/или сегментального) с единичной скоростью через его окружение. С учетом, что в аморфных полимерах могут существовать только флуктуационные структурные элементы, именуемые микроблоками, с помощью соотношения (1) исследованы гетерогенные полимерные системы (ГПС) на основе ПВХ и ПВХ. Ингредиенты ПВХ (С-С6359М) и ПВХ (ПШ-ДС-9439) выбраны высокодисперсные минеральные (бентонит (ПБ), каолин (ПК), миволл (03-97) (ТУ-5777), митал (05-99) (ТУ-5727) и металлические (Fe, Cu, Mo, W)) наполнители, а также пластификаторы – ДОФ, ДБФ. Образцы прессовали в  $T$ - $p$  режиме при  $T = 393$  К и  $p = (1 \div 300)$  МПа. Акустические свойства ГПС определяли импульсным методом совместно с методом вращающейся пластины при  $\omega = 0,4$  МГц. Установлено, что по мере увеличения  $\varphi$ , зависимость  $P_i = f(\varphi)_T$  нелинейно уменьшается. Это касается как наполненных, пластифицированных, так и наполненных – пластифицированных систем. По мере повышения  $T$  величина  $P_i$  нелинейно уменьшается. При этом область интенсивного уменьшения  $P_i$  смещается (по отношению к  $T_g$  исходных полимеров) влево (или вправо) в зависимости от типа и содержания ингредиентов. Наблюдаемый характер изменения  $P_i$  объясняется действием энергетических и энтропийных факторов на подвижность структурных элементов ПВХ (ПВБ). Изменение технологического давления в диапазоне (1÷300) МПа существенно влияет на величину  $P_i$  композита. Активность наполнителей уменьшается в ряду: миволл, митал, бентонит, каолин; а металлических: Fe, Cu, Mo, W, исходя из данных зависимости величины  $P_i = f(\varphi)_T$  и  $P_i = f(T)_\varphi$ . Показано, что длина структурного элемента, принимающего участие в деформации ГПС, зависит от  $T$ ,  $\varphi$  и типа ингредиентов в ПВХ и/или ПВХ.

По данным  $P_i$  вычислены значения спектра времен релаксации и свободного объема ГПС в зависимости от действия внешних факторов ( $p$ ,  $T$ ,  $\varphi$ ). Расчетные значения удовлетворительно согласуются с результатами эксперимента.

<sup>5</sup> Автор выражает признательность профессору, д. ф.-м. н. Клепко В.В. за помощь в подготовке тезисов.

## Диэлектрическая релаксация нанокомпозитов на основе линейных полимеров

Ляшук Т.Г.<sup>6</sup>

Аспирант

Ровенский государственный гуманитарный университет,

физико - технологический факультет, Ровно, Украина

E-mail: nightquesttg@rambler.ru

Перспективным направлением физики полимеров является получение и исследование полимерных нанокомпозиций, полученных с помощью нелинейных электрофизических эффектов.

Соответственно исследовали с помощью диэлектрического метода молекулярную релаксацию в гетерогенных системах полученных на основе гибкоцепных полимеров (ПВХ, ПС, ПММА), содержащие нанодисперсные порошки металлов. Разработана методика получения нанокомпозиций наночастиц ХС меди с помощью электрического взрыва. Установлено зависимость размеров наночастиц (8÷20)нм в зависимости от линейных размеров проволочек, напряжения взрыва, типа среды получения материалов. Наночастицы вводили в полимерную матрицу двумя способами:

- взрывом проволочек в дисперсной фазе полимеров;
- взрывом проволочек в растворе полимера в циклогексаноне с последующим удалением растворителя; количество композита контролировалось с помощью МИМ-8.

Диэлектрические свойства материала определяли с помощью моста переменного тока Р5083 в частотном диапазоне 100 Гц ÷ 100 кГц и при изменениях температуры (293 ÷ 393)К, при скорости нагрева 3 К/мин. Ряд образцов подвергали циклическому нагреванию-охлаждению.

Анализ полученных результатов температурной и частотной зависимости  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $tg\delta$  от температуры и концентрации нанонаполнителя показал, что внедрение ингредиентов начиная от 0,01об% при T=const приводит к изменению данных параметров. При это наиболее ярко молекулярная релаксация элементов структуры полимеров проявляется при содержании 0,05об% Cu. Так, для системы ПВХ+Cu при частоте 100 кГц в диапазоне (293÷320)К, имеет место линейное возрастание  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $tg\delta$  с незначительным изменением их величины в диапазоне (308÷310)К, что видимо связано с  $\beta$ -переходом в исходном полимере. При дальнейшем увеличении температуры имеет место нелинейное возрастание S-образное изменение величины  $\epsilon'$ , а  $\epsilon''$  и  $tg\delta$  проходят через явно выраженный максимум порядка 360К, соответствующий  $\alpha$ -релаксации. Увеличение содержания исполнителя в диапазоне (0,06 ÷ 0,10)об% приводит при изотермическом процессе к нелинейному изменению электрофизических параметров системы. Так, величина  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  в области (0,06 ÷ 0,08)об% уменьшается. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц меди приводит к их увеличению по сравнению с соответствующими параметрами исходных полимеров. Характерно что, для исходных полимеров равно как и их гетерогенных систем проявляется гистерезисные изменения которые наиболее существенны для систем содержащие (0,08 ÷ 0,09)об% дисперсной фазы.

Объяснение полученных экспериментальных результатов проведено с использованием теорий локальной и сегментальной подвижностей диполей в слабых электрических полях.

<sup>6</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Колупаеву Б.С. за помощь в подготовке тезисов.

## Создание эффективного нанокристаллического фотокатализатора на основе $\text{TiO}_2$ для очистки воздуха от молекулярных загрязнений

*Собур Д.А.<sup>7</sup>*

*Аспирант*

*Московский физико-технический институт (государственный университет),  
факультет общей и прикладной физики, Москва, Россия*

*E-mail: soburda@gmail.com*

Создание новых эффективных и экономичных технологий очистки воздуха и воды является актуальной проблемой. Одним из перспективных методов очистки является метод фотокаталитического окисления. К наиболее изучаемым нанокристаллическим фотокатализаторам относится оксид титана  $\text{TiO}_2$ . На поверхности  $\text{TiO}_2$  под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения могут быть окислены до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  практически любые органические соединения и многие неорганические [1]. В качестве источника УФ излучения традиционно используются бактерицидные лампы с длиной волны излучения 254 нм или ртутные газоразрядные “black-light” лампы с длиной волны 365 нм.

Важным фактором, резко ухудшающим качество воздуха, особенно в крупных городах, являются посторонние запахи (например, сероводород). Подобные запахи обусловлены присутствием в воздухе молекулярных загрязнений. При этом многие дурнопахнущие вещества имеют высокий порог чувствительности органами обоняния человека. Эффект фотокаталитического окисления может быть использован для очистки воздуха от примесей в малых концентрациях, при которых традиционные способы экономически не выгодны.

В настоящее время существуют нанокристаллические порошки (например, порошок P25 компании Degussa)  $\text{TiO}_2$ , имеющие высокую фотокаталитическую активность. Однако, прочное закрепление таких порошков на поверхности носителя представляет собой сложную задачу. Использование в качестве фотокатализатора нанокристаллических пленок позволяет решить эту проблему, однако их эффективность обычно ниже, чем у нанокристаллических порошков.

Целью данной работы являлось создание нанокристаллического пленочного фотокатализатора, прочно закрепленного на поверхности носителя и при этом имеющего высокую эффективность окисления примесей. В работе сравнивались эффективность двух типов фотокатализаторов: фотокатализатор на основе мелкодисперсного порошка двуокиси титана и пленочный нанокристаллический фотокатализатор, изготовленный по методике, являющейся модификацией общепринятой золь-гель методики [2]. В качестве модельного загрязнителя использовался сероводород.

Зависимость эффективности удаления  $\text{H}_2\text{S}$  времени работы для кварцевых трубок с покрытием Degussa P25 представлена на рисунке. Видно, что в начальный момент времени эффективность катализатора Degussa P25 несколько выше и спадает на стабильный уровень (с небольшой тенденцией к понижению) через час работы. Катализатор на основе порошка Degussa P25 довольно продолжительное время работает на стабильном уровне без сильного снижения эффективности. Однако нанесенный слой держится непрочно, легко стирается при механическом воздействии.

В другом эксперименте исследовалось фотокаталитическое окисление сероводорода на поверхности пленочного нанокристаллического оксида титана. После того, как образцы потеряли фотокаталитическую активность, покрытие промыли в деионизованной воде. На рисунке видно, что в начальный момент времени

---

<sup>7</sup> Автор выражает признательность д.ф.-м.н. Сасорову П.В. за помощь в подготовке тезисов и благодарность коллективу ЗАО «ЛИТ» (Москва) за помощь в проведении экспериментов.

эффективность катализатора, изготовленного по технологии золь-геля, близка к катализатору типа Degussa, но со временем довольно быстро уменьшается. Падение эффективности катализатора объясняется загрязнением его поверхности продуктами реакции. После промывки катализатор практически полностью восстановил свою первоначальную эффективность. При использовании фотокатализатора Degussa P25 толщина слоя получается существенно больше, чем толщина пленки. Поэтому образцы, покрытые данным катализатором, имеют значительно больший ресурс работы, благодаря большому количеству  $\text{TiO}_2$ . Однако, удаление продуктов реакции с поверхности порошка Degussa P25 промыванием технически невозможно.

Также была исследована эффективность работы фотокатализатора  $\text{TiO}_2$  с добавлением  $\text{SiO}_2$ . Данный катализатор имеет ресурс работы значительно больший, чем пленки из чистого  $\text{TiO}_2$ . При увеличении числа слоев пленки, увеличивается эффективность очистки воздуха, и возрастает ресурс работы фотокатализатора. Поверхность данной пленки имеет развитую структуру, с большим количеством неоднородностей. Это позволяет увеличить эффективную площадь и ресурс работы. За счет добавления оксида кремния полученная по золь-гель методике пленка прочно держится на поверхности кварца.

Таким образом, созданные фотокаталитические пленочные покрытия показали хорошую эффективность очистки воздуха от модельного загрязнителя. При этом толщина пленки существенно меньше, чем толщина слоя катализатора Degussa P25. Таким образом, даже при малой толщине полученные пленки имеют высокую эффективность работы. Полученные пленки прочно закрепляются на поверхности носителя, что позволяет удалять продукты реакции без потери эффективности катализатора. Методика золь-геля позволяет наносить фотокатализатор на различные носители, такие как кварц, металл, керамика. Небольшой ресурс работы фотокатализатора на основе  $\text{TiO}_2$  усложняет использование эффекта фотокатализа для очистки воздуха и требует технических решений, позволяющих очищать катализатор от продуктов реакции.

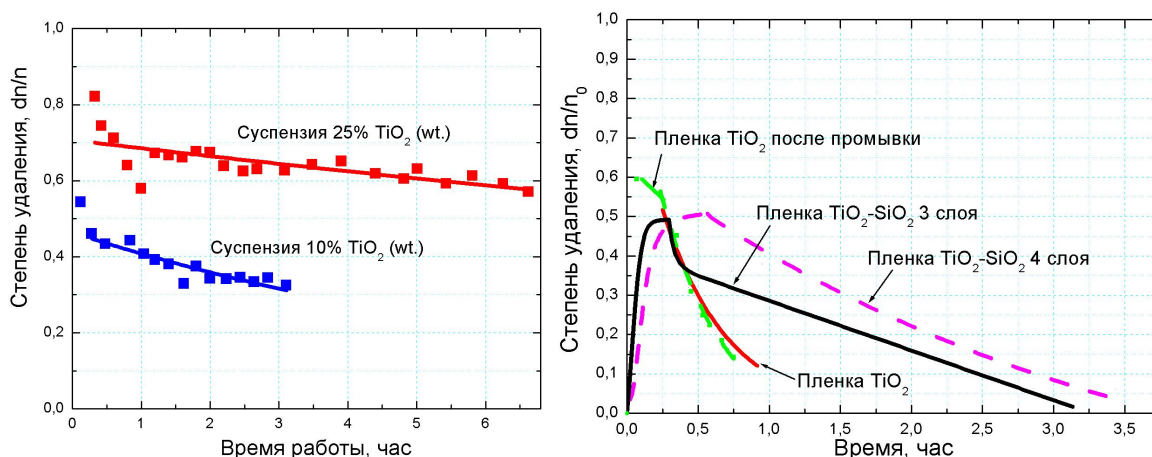


Рис. Зависимость эффективности окисления  $\text{H}_2\text{S}$  от времени работы. Слева покрытие - Degussa P25. Справа – нанокристаллические пленки  $\text{TiO}_2$ .

### Литература

- [1] Е.Н. Савинов, "Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха", Соросовский образовательный журнал, Том 6, №11, 2000
- [2] С.Р. Ао, S.C. Lee, J.C. Yu., Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry 156 (2003) 171-177
- [3] J. Kim et al., Catalysis Today 111 (2006) 271-274

**Экспериментальное изучение структуры течения вблизи дрейфующего шара****Шатрова Е.Ф.**

Аспирантка 1 года обучения  
Пермский государственный университет,  
физический факультет, Пермь, Россия  
E-mail: [Zhenya.Shatrova@gmail.com](mailto:Zhenya.Shatrova@gmail.com)

Исследование движения тел во вращающихся жидкостях помимо чисто научного интереса, представляется важным и в практическом отношении. Эти вопросы активно изучаются в нефтяной, металлургической и других отраслях промышленности (оптимизация параметров центрифуг, машин, в проточных каналах которых движутся двухкомпонентные жидкости), в метеорологии и экологии (генерация движения теплых воздушных масс за счёт плавучести), в медицине и биологии (разделение растворов веществ на фракции).

Стационарное движение быстро вращающейся жидкости относительно вращающейся с той же скоростью системы отсчета представляет собой наложение двух независимых движений – плоского течения в поперечной плоскости XY и осевого движения, не зависящего от координаты Z.

Опыт показывает, что в жидкости, которая быстро вращается с постоянной угловой скоростью, скорость всплытия пузырька значительно уменьшается. А по мере увеличения значения угловой скорости вращения скорость дрейфа будет уменьшаться практически до нуля.

Исследование влияния вращения на скорость движущихся по оси вращения шаров восходит к экспериментам Тэйлора. В этих экспериментах обнаружено подавление дрейфа шаров и образование областей вихревого движения жидкости за шаром (Тэйлоровские колонны) или перед ним (блокирующий эффект).



Наблюдение дрейфа шаров осуществлялось на установке, собранной на основе ультрацентрифуги СМ-06М "Элми". Вращение с помощью карданового сцепления передавалось на устройство с передаточным числом 100, что позволяло менять скорость вращения горизонтальной платформы, установленной на вертикальной оси устройства, от нуля до 30 об/мин. В качестве экспериментальной кюветы использовался прозрачный плексигласовый цилиндрический сосуд квадратного сечения со стороной 10 см и высотой 40 см, заполненный водой. Шарами служили пластмассовые бусинки ( $a = 0.484$  см,  $\rho_0 = 2,21$  г/см<sup>3</sup>), полый пластилиновый шарик ( $a \approx 0.4$  см, средняя плотность

$\rho_0 \approx 0.99 \text{ г/см}^3$ ) и (для демонстрационных целей) заполненный пластилином шарик от пинг-понга ( $a = 1.85 \text{ см}$ , средняя плотность  $\rho_0 = 0.997 \text{ г/см}^3$ ). Для визуализации течения вблизи шаров использовалась подкрашенная перманганатом калия вода, две-три капли которой с помощью тонкой стеклянной трубочки выдавливались перед дрейфующим шаром. По другой методике шары дрейфовали через слой подкрашенной перманганатом калия воды.

Таким образом, сравнение теоретических и экспериментальных результатов позволяет сделать вывод, что причиной резкого уменьшения скорости гравитационного дрейфа тел во вращающейся жидкости является образование и присоединение к ним в носовой и кормовой областях вихревых зон в виде тейлоровских «столбов» (рис.1. Структура «столбов» Тейлора из подкрашенной перманганатом калия воды перед и позади всплывающего во вращающейся жидкости шара. Число Рейнольдса 1400).

---

<sup>1</sup>Автор выражает признательность профессору, д. ф.-м. н. Кучеренко М.Г. за помощь в подготовке тезиса.