

И. А. Архаров, Г. Ю. Гончарова,  
Ж. В. Прусова

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПРИСАДОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛЕДОВЫХ ПОКРЫТИЙ СПОРТИВНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

*В процессе структурирования ледового покрытия для спортивных арен необходимо прецизионное поддержание значений концентрации модификаторов в поверхностном слое льда. Приведены экспериментальные данные о влиянии изменения концентрации на длину пробега тестового прибора-скользиметра. Разработана расчетная модель, позволяющая определять концентрации модификаторов в поверхностном слое льда при периодических его обновлениях с погрешностью 7...13% (в сравнении с экспериментальными данными). Представлены изображения структур модифицированных ледовых покрытий, полученные с помощью растрового криоэлектронного микроскопа.*

**E-mail: 20772@mail.ru, info@icehouse.ru**

*Ключевые слова: ледовое покрытие, спорт, модификатор, концентрация, микроструктура.*

Вся история эволюционного развития человеческой цивилизации неразрывно связана с поиском, исследованием и созданием новых материалов. Отличительной особенностью современного этапа развития науки, техники и технологий в данном направлении является возможность создания материалов с заранее заданными свойствами. Одним из ключевых подходов к получению таких материалов служат замещающие технологии, обеспечивающие изменения природных свойств веществ путем перестройки их структуры на молекулярном уровне. Сегодня модифицированные материалы применяются и востребованы не только в традиционных областях техники, но и в мире большого спорта, причем не только в его технических видах.

Очевидно, что физические возможности человека в принципе ограничены, поэтому непрерывное обновление рекордов в зимних скоростных видах спорта, и конькобежном спорте в том числе, все чаще достигается в результате искусственной перестройки кристаллической структуры льда, позволяющей существенно снижать силу сопротивления скольжению спортсменов.

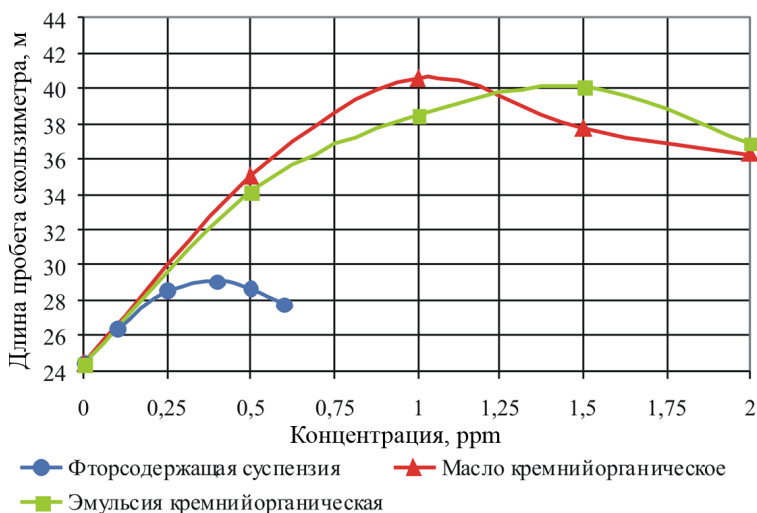
Данный метод основан на введении в воду для заливки льда микродоз высокомолекулярных соединений — присадок, которые захватываются фронтом кристаллизации и ограничивают естественный рост кристаллов. Исследование получаемых структур в камере растрового электронного криомикроскопа и сопутствующий спектральный

анализ позволили установить, что при этом образуется упорядоченная ячеистая структура с характерным размером кристаллических зерен [1]. Вводимые полимерные соединения — модификаторы располагаются в межкристаллическом пространстве. Температура стеклования соединений, используемых в качестве модификаторов, достигает  $-50 \dots -70^\circ\text{C}$ , и в рабочем диапазоне температур ледовых покрытий ( $-4 \dots -8^\circ\text{C}$ ) они находятся в эластическом состоянии [2]. Основные цепи “гостевых” макромолекул в структуре модифицированного льда окружены гидратными оболочками, что, вероятно, и служит источником дополнительной смазки при скольжении конька по льду.

Введение в структуру льда полимеров, с одной стороны, снижает сопротивление скольжению из-за появления дополнительной жидкости и реализации гидродинамического режима трения между лезвием конька и поверхностью льда. С другой стороны, размягчает поверхность льда и, начиная с определенной концентрации, приводит к чрезмерному заглублению конька в лед и, соответственно, к увеличению суммарной силы сопротивления скольжению [3]. В силу этого зависимость силы сопротивления скольжению льда от концентрации вносимых модификаторов должна иметь зону экстремума, что обуславливает необходимость определения оптимального диапазона их концентрации в поверхностном слое льда.

Экспериментальные исследования и опыт реализации молекулярных методов перестройки ледовых структур на соревнованиях по конькобежному спорту позволили определить для каждого соединения, используемого в смеси вносимых присадок, диапазон их концентраций в заливаемой воде  $\xi_0$ , соответствующий наилучшему скольжению конька по льду [4]. На рис. 1 приведены зависимости силы сопротивления скольжению от концентрации различных присадок в поверхностном слое льда  $\xi$ . В качестве параметра, характеризующего силу сопротивления скольжению конька по льду, выступает длина пробега прибора-скользиметра  $S$ , приводимого в движение импульсом силы постоянного значения.

Из приведенных графиков зависимости  $S = f(\xi)$  следует, что динамика изменения силы сопротивления скольжению зависит от вида вводимых модификаторов. Например, рекомендуемый диапазон концентраций, соответствующий значительному (до 25 %) приросту длины пробега скользяметра, для фторсодержащих суспензий полимеров ограничивается значениями  $0,2 \dots 0,5$  ppm. При этом зависимость  $S = f(\xi)$  достаточно пологая, что обеспечивает оптимальные условия скольжения конька по льду в более широком интервале значений концентраций, как при постепенном ее снижении (размывании), так и при дальнейшем увеличении вносимых концентраций при последующих



**Рис. 1.** Зависимость скользящих свойств льда от концентрации вводимых модификаторов в заливаемой воде

обработках ледовой поверхности. Для различных видов кремнийорганических соединений значение  $\xi_{\text{опт}}$  значительно выше и составляет 0,9...1,6 ppm, что объясняется наличием кремния в составе основной цепи, который сохраняет высокую твердость покрытия при существенно бóльших концентрациях вводимых соединений.

Однако концентрация каждого из компонентов в заливаемой воде  $\xi_{\text{в}}$  отличается от концентрации во вновь образованном слое льда, так как процесс обработки льда заливочными машинами включает срезку льда, заливку воды на соструганную поверхность, ее подплавление, смещение и кристаллизацию вновь образованного слоя с новым значением концентрации. Значение концентрации модификатора в поверхностном слое льда  $\xi_{i+1}$  после очередной  $(i + 1)$ -й обработки зависит от целого ряда факторов:

- толщины срезаемого слоя  $\delta_{\text{с}(i+1)}$ ;
- концентрации компонентов  $\xi_i$ , внесенных в подплавляемый слой в предшествующих операциях;
- температуры заливаемой воды  $t_{\text{в}(i+1)}$ , определяющей глубину подплавляемого слоя  $\delta_{\text{п}(i+1)}$ ;
- распределения по глубине слоев льда с различной концентрацией модификаторов, внесенных в предыдущих заливках.

Поэтому для обеспечения оптимальных условий скольжения необходимо располагать расчетной моделью определения текущей концентрации модификаторов в поверхностном слое. В течение соревновательного и тренировочного процессов требуется решать как прямую, так и обратную задачи исследования операций, в частности: определять значения концентраций компонентов в обновляемом слое льда

при известных концентрациях в заливаемой воде (прямая задача); или рассчитывать необходимые значения температуры и концентрации модификаторов в заливаемой воде для обеспечения требуемых значений их концентраций в образуемом поверхностном слое (обратная задача).

Для этих задач была разработана математическая модель расчета текущих значений концентраций вводимых модификаторов в ледовом массиве и на его поверхности, а также программа расчета концентраций в заливаемой воде и поверхностном слое льда. Модель основана на решении уравнений сохранения энергии и массы для последовательно проводимых операций обновления верхнего слоя льда, включающих срезание предыдущего слоя, заливку последующего слоя с подплавлением прилегающих снизу слоев, смешение и кристаллизацию.

Основные стадии штатной обработки льда и схема распределения образованных слоев показаны на рис. 2.

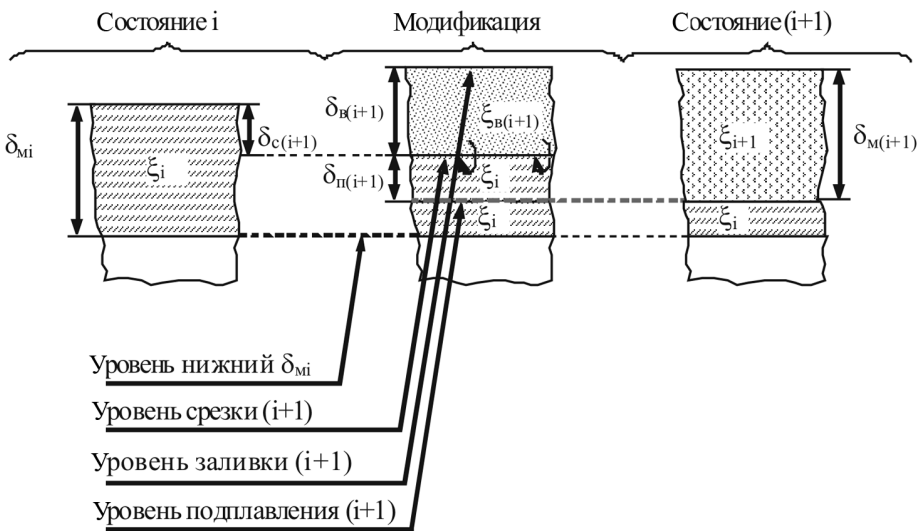
При построении расчетной модели были сделаны следующие допущения.

1. Вся теплота заливаемой воды идет на подогрев льда до  $0^{\circ}\text{C}$  и его расплавление без учета теплообмена с окружающей средой. Это допущение опирается на экспериментальные данные, согласно которым при штатной обработке льда комбайнами время подплавления предыдущего слоя льда и охлаждения воды до температуры, близкой к  $0^{\circ}\text{C}$ , не превышает нескольких секунд.

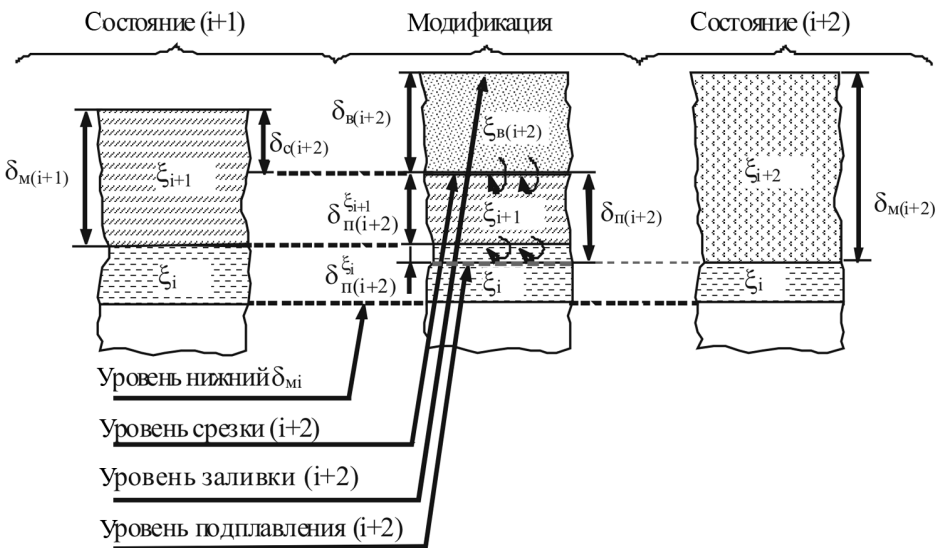
2. Внесенный модификатор равномерно распределяется в объеме бака льдозаливочного комбайна. Данное допущение основано на свойствах соединений, выбираемых для модификации льда и обладающих высокой распределяемостью в воде, и результатами анализов соскобов льда, взятых с различных участков ледовой поверхности.

3. При подплавлении предыдущего слоя льда концентрации компонентов во вновь залитом и подплавленном слоях выравниваются за счет смешения.

В качестве исходных данных в программу расчета вводились следующие величины и были приняты обозначения:  $\xi_i$ ,  $\xi_{i+1}$ ,  $\xi_{i+2}$  — концентрация модификатора в  $i$ -м,  $(i+1)$ -м и  $(i+2)$ -м слоях модифицированного льда соответственно;  $\xi_{\text{в}(i+2)}$  — концентрация модификатора в слое заливаемой воды на  $(i+2)$ -м шаге;  $\delta_{\text{в}(i+2)}$  — толщина  $(i+2)$ -го слоя заливаемой воды;  $\delta_{\text{с}(i+2)}$  — толщина срезаемого слоя льда на  $(i+2)$ -м шаге;  $\rho_{\text{в}}$  — плотность заливаемой воды;  $\rho_{\text{л}}$  — плотность льда;  $t_{\text{п}(i+2)}$  — температура поверхности льда на  $(i+2)$ -м шаге;  $r$  — удельная теплота плавления льда;  $C_{\text{в}}$  — удельная теплоемкость воды;  $C_{\text{л}}$  — удельная теплоемкость льда;  $\delta_{\text{п}(i+2)}$  — толщина расплавленного слоя льда на  $(i+2)$ -м шаге;  $\delta_{\text{п}(i+2)}^{\xi(i+1)}$  — толщина подплавленного слоя льда



*a*



*б*

**Рис. 2. Расчетная модель концентрации присадок в модифицированном слое. Индексы: с – срезаемый слой, в – заливаемый слой воды, п – подплавляемый слой, м – модифицированный слой,  $i$  – порядковый номер операции по заливке льда:**

$$a - \delta_{C(i+1)} + \delta_{P(i+1)} < \delta_{M_i}; \quad б - \delta_{C(i+2)} + \delta_{P(i+2)} > \delta_{M(i+1)}$$

на  $(i + 2)$ -м шаге с концентрацией  $\xi_{i+1}$ ;  $\delta_{\Pi(i+2)}^{\xi(i)}$  — толщина подплавленного слоя льда на  $(i + 2)$ -м шаге с концентрацией  $\xi_i$ ;  $\delta_{M(i+1)}$ ,  $\delta_{M(i+2)}$  — толщины слоя модифицированного льда на  $(i + 1)$ -м и  $(i + 2)$ -м шагах;  $\delta_{C(i+2)}$  — толщина срезаемого слоя льда на  $(i + 2)$ -м шаге.

Предлагаемая расчетная модель для определения концентраций внесенных модификаторов в верхнем слое льда в случае подплавления слоев льда с двумя различными концентрациями имеет вид

$$\begin{aligned} \delta_{\Pi(i+2)} &= \frac{\delta_{B(i+2)} \bar{C}_B \bar{\rho}_B t_{B(i+2)}}{r \rho_{\Pi} + \bar{\rho}_{\Pi} \bar{C}_{\Pi} (0 - t_{\Pi(i+2)})}; \\ \delta_{\Pi(i+2)} &= \delta_{\Pi(i+2)}^{\xi(i+1)} + \delta_{\Pi(i+2)}^{\xi(i)}; \\ \delta_{\Pi(i+2)}^{\xi(i+1)} &= \delta_{M(i+1)} - \delta_{C(i+2)}; \\ \delta_{M(i+2)} &= \delta_{B(i+2)} \frac{\rho_B}{\rho_{\Pi}} + \delta_{\Pi(i+2)}; \\ \xi_{(i+2)} &= \frac{\xi_{B(i+2)} \delta_{B(i+2)} \frac{\rho_B}{\rho_{\Pi}} + \xi_{i+1} \delta_{\Pi(i+2)}^{\xi(i+1)} + \xi_i \delta_{\Pi(i+2)}^{\xi(i)}}{\delta_{M(i+2)}}. \end{aligned} \quad (1)$$

В частном случае, при подплавлении слоя льда с одной концентрацией, система уравнений значительно упрощается: второе и третье уравнения системы (1) исчезают, и при подстановке первого и четвертого уравнения в пятое мы получаем следующее выражение для определения концентраций:

$$\xi_{i+2} = \frac{\xi_{B(i+2)} + \xi_{i+1} \frac{\bar{C}_B t_{B(i+2)}}{r + \bar{C}_{\Pi} (0 - t_{\Pi(i+2)})}}{1 + \frac{\bar{C}_B t_{B(i+2)}}{r + \bar{C}_{\Pi} (0 - t_{\Pi(i+2)})}}. \quad (2)$$

В соответствии с полученными расчетными зависимостями в среде Mathcad была создана программа расчета содержания отдельных групп химических соединений. Поставленную задачу решали путем создания матричного циклического алгоритма.

Экспериментальная проверка предложенной расчетной модели осуществлялась следующим образом. На ледовую поверхность, залитую чистой осмотической водой, последовательно наносились модифицированные слои с известными параметрами: составом, концентрацией компонентов смеси в заливаемой воде, температурой воды и установленной глубиной срезаемого слоя льда. Решением системы (1) на каждом шаге определялись значения концентраций компонентов в образованном модифицированном слое. После завершения кристаллизации и охлаждения в различных местах ледового овала делались

соскобы льда. По известной площади тестовой поверхности и массе расплава рассчитывалась глубина соскоба. Анализы взятых проб, проводимые методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газовой хроматографии с хроматомассдетектором в аккредитованных лабораториях, подтвердили соответствие экспериментальных данных значениям концентраций, полученных расчетным путем (таблица). Погрешность определения содержания веществ этих методов не превышает 5 %.

**Расчетные и экспериментальные значения концентраций, мг/л, модификаторов в поверхностном слое льда**

№ п/п	Концентрации модификатора в заливаемой воде	Расчетное значение концентрации модификатора	Значение концентрации модификатора, полученное экспериментально
1	1,1	0,54	0,60
2	0,75	0,69	0,75
3	1,00	0,96	1,10
4	0	0,64	0,70
5	4,50	2,91	2,70

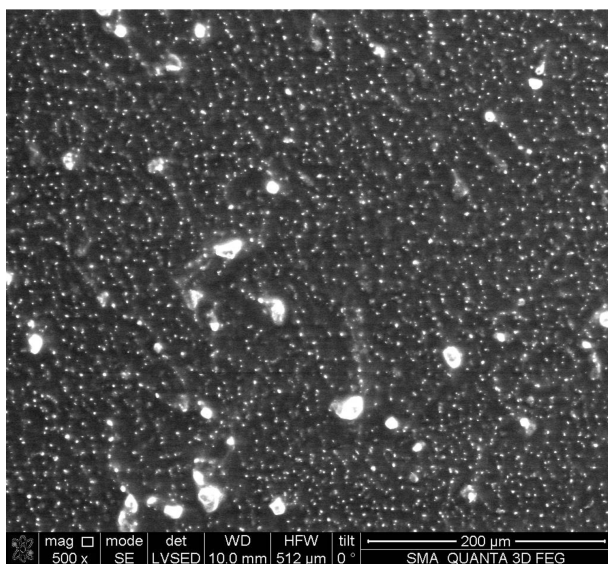
Расхождение экспериментальных и расчетных данных составило 7...13 %. При этом следует учитывать, что реальные значения концентрации вводимых компонентов в поверхностном слое находятся в некотором доверительном интервале, определяемом колебаниями скорости движения льдозаливочного комбайна и глубиной срезаемого им слоя. На глубину срезки влияют даже незначительные неровности на ледовой поверхности, а изменения скорости движения определяют толщину заливаемого и, соответственно, подплавления слоев. Таким образом, достоверность расчетной модели подтверждена результатами химических анализов.

Далее в настоящем исследовании был решен один из наиболее важных вопросов, до сих пор остававшийся открытым: возможно ли равномерное распределение вводимых в лед ингредиентов по глубине обновляемого слоя льда? Различные растворенные вещества по-разному влияют на поверхностное натяжение растворов. Применяемые в ледовых технологиях растворы полимеров или их стабилизаторы (если вводимые вещества являются эмульсиями и суспензиями) представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ), имеющие дифильное строение и состоящие из гидрофильной полярной группы, обращенной в воду, и неполярного углеводородного радикала, обращенного к поверхности воды [5]. Поэтому при определенных условиях, в частности при малых концентрациях вводимых соединений и низких скоростях кристаллизации, существует опасность, что все макромолекулы

успеют подняться к поверхности и сосредоточиться в одном мономолекулярном слое. Такая ситуация нежелательна, так как при этом не будет изменена структура всего вновь залитого слоя льда, а глубина проникания конька соизмерима как раз с глубиной обновляемого слоя.

Для подтверждения возможности равномерного по глубине распределения молекул модификатора при штатной заливке льда комбайнами были проведены следующие исследования. На экспериментальном стенде с автономным хладоснабжением — фрагменте ледового поля (ФЛП), полностью соответствующем структуре бетонной охлаждаемой плиты ледового катка, послойно намораживалось ледовое покрытие с известными параметрами: концентрациями модификатора в заливаемой воде и толщиной одного слоя 0,5... 1 мм, соответствующей диапазону штатных заливок на ледовых объектах. Изменением температуры хладоносителя в трубной системе ФЛП поддерживались реальные временные характеристики формирования единичного слоя льда. Далее из полученного массива были извлечены образцы льда, которые затем помещались в мобильный охлаждаемый контейнер и исследовались в камере электронного растрового микроскопа. На рис. 3 показано изображение ледовой поверхности после введения фторсодержащей суспензии с увеличением в 500 раз.

Можно наблюдать равномерное распределение по поверхности как непосредственно мелкодисперсной твердой фазы (более крупные светлые фрагменты), так и стабилизаторов — ПАВ (более мелкие частицы). Спектральный анализ (рис. 4) подтвердил, что именно крупные включения содержат фтор, а остальные частицы дают отклик только



**Рис. 3.** Поверхность льда, модифицированного фторсодержащей суспензией



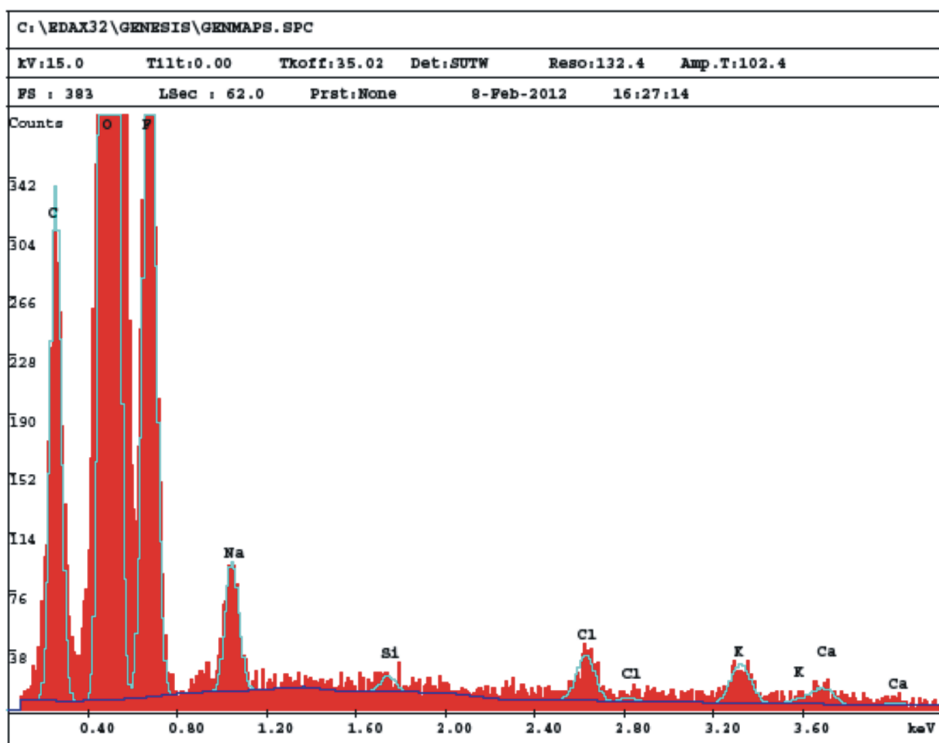
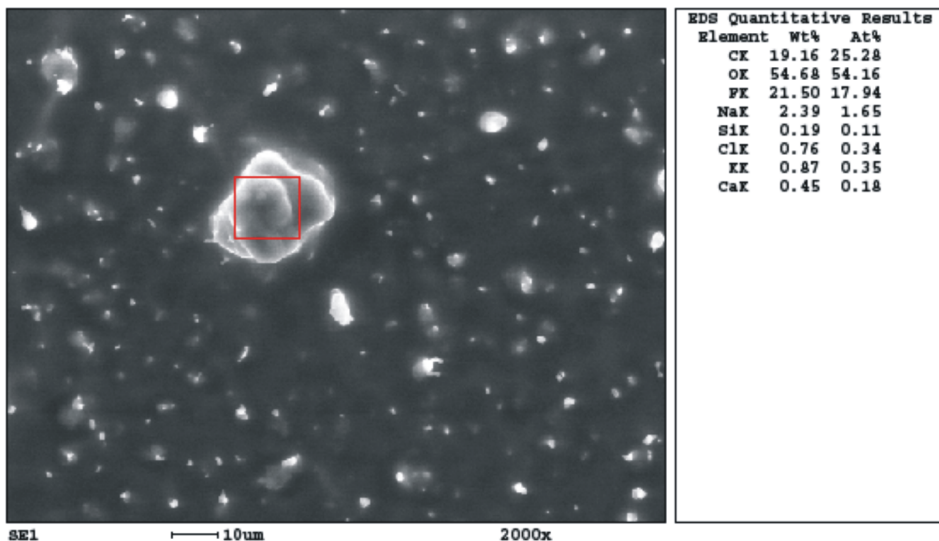
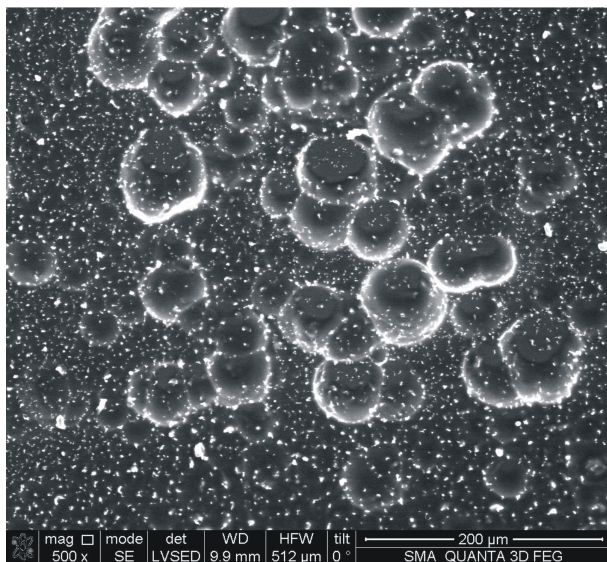


Рис. 4. Спектральный анализ поверхности льда, модифицированного фторсодержащей суспензией

на углерод и кремний, составляющие основу стабилизирующих компонентов.

После этого образцы были перевернуты и исследованы со стороны “дна”. На рис. 5 представлено изображение (увеличение в 500 раз) донной поверхности того же образца льда. Видно, что нижние слои также



**Рис. 5.** Нижний слой льда, модифицированного фторсодержащей суспензией

содержат крупные и мелкие фрагменты гостевых частиц, равномерно распределенных по поверхности. Интегральный спектральный анализ показал, что суммарные содержания указанных химических элементов в поверхностном и донном слоях льда практически совпадают, что подтверждает минимальную стратификацию компонентов по высоте слоя.

Таким образом, вводимые в лед модификаторы были обнаружены в идентичных количествах в образце льда толщиной 10 мм как со стороны поверхности, так и со стороны дна. Это дает основание считать, что в слое льда, толщиной менее 1 мм, который реально подвергается штатной обработке, вводимые соединения также будут распределены по всей глубине обновляемого слоя.

Однако отметим, что описанный механизм распределения может иметь место только при достаточно высоких скоростях кристаллизации ( $> 0,01$  мм/мин). В этом случае длинноцепочные молекулы полимера целиком или фрагментарно захватываются фронтом кристаллизации и не успевают подняться к поверхности и занять место в мономолекулярном слое льда. Для других скоростей кристаллизации возможно потребуется учет в расчетной модели скорости всплытия ингредиентов модификатора и соответствующей трансформации закона распределения.

**Выводы.** 1. При воздействии на структуру льда методом внесения в воду микродоз высокомолекулярных соединений существенное значение имеет концентрация вносимого ингредиента.

2. Зависимость сопротивления скольжению от концентрации для всех групп вводимых модификаторов немонотонна и имеет экстремум.

3. С помощью методов криоэлектронной микроскопии подтверждена равномерность распределения вводимых соединений как по поверхности, так и по глубине модифицированных ледовых структур.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архаров И. А., Гончарова Г. Ю. Экспериментальное исследование ледовых структур, модифицированных полимерами // Холодильная техника. – 2010. – № 11. – С. 46–50.
2. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
3. Новый этап развития ледовых технологий / Г.Ю. Гончарова и др. // Холодильная техника. – 2009. – № 5. – С. 18–24.
4. Разработка методики создания модифицированной структуры льда с учетом специфики различных видов спорта для сооружений закрытого типа / Г.Ю. Гончарова и др. // Отчет о НИР. – Москва, 2011. – 326 с.
5. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия. – СПб.: Лань, 2005. – 336 с.

Статья поступила в редакцию 27.06.2012