Приветсвие

Здравствуйте, я Крайнов Илья, и тема моего доклада: Экспериментальное определение вязкостей систем ОКМ-2, PETA, DMEG – бутонол-1

цЕЛЬ РАБОТЫ

(КАРТИНКИ) составов от 0 до 20 процентов по массе бутанола в температурном интервале 15-40 С.

ОКМ-2, PETA, DMEG являются мономерами для реакции радикальной фотополимеризации, которая давно изучаются в лаборатории ФППМ ИМХ РАН, оно имеет множество применений как в научной, так и в технической сферах: фотолитография, 3D прототипирование, биопечать. Точно задавая интенсивность, время и форму светового излучения, а так же состав полимеризующейся композиции можно получать вещества с градиентными свойствами, пористые тела, осуществлять 3Д печать в объеме вещества. В связи с этим цель данной работы –экспериментальное определение значений вязкости систем ОКМ-2, PETA, DMEG с бутонолом-1 при разных составах смеси и в температурном интревале от 15-40 С – обычные температуры при проведении фотополимеризации

Модель

Для описания явлений полимеризации в объеме существует математическая модель, рассчитывающая концентрационный профиль в пространстве для мономера, полимера и растворителя в смеси в каждый момент времени. Она представляет из себя систему уравнений (СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ) для потоков компонентов и дает возможность не только описывать, но и прогнозировать некоторые свойства полученного полимера, варьируя параметры, характеризующие взаимодиффузию мономера и нейтральной компоненты, и определяющие контраст композиции (СНОСКИ)

Однако это - эмпирические коэффициенты, усредненные для целой группы веществ. При этом для упрощения принято, что реакция происходит в изотермических условиях. Для более точного моделирования, а также для предсказания полимеризации композиций разных составов, в отличных от данных условий смеси требуется оценить значение коэффициентов диффузии компонентов и их зависимости от температуры.

Диффузия

Диффузия – это неравновесный процесс переноса частиц вещества из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией, и что важно, без направленного объемного движения (РИСУНОК С КУБОМ)

Базовыми уравнениями для диффузии являются законы Фика (ЗАКОНЫ ФИКА), связывающие поток массы вещества и градиент его концентрации. Они строго выводятся для газов, но остаются справедливыми и для жидкостей. С другой стороны, коэффициент диффузии есть предел отношения квадрата расстояния, пройденного частицей за время t при стремлении t к бесконечности (ФОРМУЛА ПРЕДЕЛА) для 1 мерного случая. Для 3х мерного случая коэффициент будет равен (ФОРМУЛА MSD). Справа представлена типичная кривая MSD (КРИВАЯ) полученная из симуляции молекулярной динамики для бутанола, где производная MSD на наиболее гладком участке есть коэффициент диффузии компонента.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры может описываться законом арениуса

Однако нахождение коэффициента для всех составов и температур по этой формуле затрудненно из-за больших вычислительных затрат, а оценка через закон Фика сложна из-за необходимости точного контроля температуры на всем протяжении эксперимента. К тому же в системе в самом начале измерений могут появиться паразитные конвекционные потоки вещества, которые испортят результаты.

Поэтому был выбран другой путь.

Вязкость

Существует процесс переноса, косвенно связанный с диффузией – вязкость. Это свойство текучих тел оказывать сопротивление при перемещении 1 части относительно другой, которое возникает вследствие переноса импульса. Основным законом описания вязкость закон Ньютона (ЗАКОН НЬТОНА), связывающий изменение скорости среды и напряжение при трении между слоями этой среды, коэффициент вязкости мы непосредственно можем найти.

Между вязкостью жидкости и диффузией макрочастиц в ней существует взаимосвязь – формула Стокса (ФОРМУЛА СТОКСА), строго выведенная для шарика, перемещающегося в вязкой среде, предполагающая течение жидкости без вихревых потоков.

Для молекул она неверна, так как в системе присутствуют межмолекулярные взаимодействия, и их форма не является шарообразной. Поэтому можно принять радиус в формуле Стокса является лишь эффективной величиной, включающей все эти взаимодействия и поправку на не шарообразную форму молекул. Тогда, через коэффициенты диффузии чистых веществ можно без труда вычислить коэффициенты диффузии компонентов в смеси при нужной температуре.

Зависимость коэффициента вязкости также может пыть аппроксимирована законом арениуса (ГРАФИК ВЯЗКОСТЕЙ), энегрия активации же здесь подразумевает энегрию активации сдвига одного слоя жидкости относительно другого

Вязкость

Вычисление коэффициентов вязкости проводилось на вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO, чтобы получить достоверные результаты и провести аппроксимацию зависимости вязкости от температуры, использовалась установка подобная этой (КАРТИНКА УСТАНОВКИ).

С помощью видеокамеры считывались данные о температуре и вязкостях. После распознавания полученных кадров с видео для каждого состава были получены 2 графика – вязкость в сантипуазах, обозначен красным цветом (ТЕМПОРАЛЬНЫЙ ГРАФИК) и температура в градусах цельсия, обозначен синим (ТЕМПОРАЛЬНЫЙ ГРАФИК). Видно, что данные выбросов имеют сильный шум в некоторых местах, таких точек немного, это связано в первую очередь с ошибкой распознавания самих чисел с видео, неправильного освещения, случайных смещений камеры или с быстрым нагревом системы в промежуточных температурах. После отбраковки выбросов (ГРЯЗНЫЙ ГРАФИК) и фильтрации по межквантильному разбросу, полученные очищенные данные были использованы для дальнейших расчетов. (ЧИСТЫЙ ГРАФИК)

1. ПЛОТНОСТЬ – СОСТАВ.

Экспериментально были найдены плотности смесей при комнатной температуре, наблюдается некоторая корреляция плотностей от массовой доли бутанола-1. Для ОКМ-2 она не выполняется. Что может быть объяснено большим размером и формой молекулы , а также недостатком экспериментальных данных на весм интервале составов. В таблице (ТАБЛИЦА ПЛОТНОСТЕЙ) приведены обобщенные для каждой изученной композиции

1. ВЯЗКОСТЬ. ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Результаты измерения вязкостей чистых веществ приведены на графике (ГРАФИКИ), как видно, отлично подчиняются (ФОРМУЛА) были найдены арениусовские энергии вязкости

1. ВЯЗКОСТЬ – ТЕМПЕРАТУРА. ОКМ-2

Здесь представлена зависимость логарифмов вязкостей от температуры для композиций ОКМ при разных концентрациях бутанола-1 в смеси. Вязкости смесей также подчиняются закону аррениуса

1. ВЯЗКОСТЬ – СОСТАВ. ОКМ-2.

На этом – мы видим зависимость от состава. Для ОКМ-2 сложно определить вид зависимости от состава.

1. ВЯЗКОСТЬ – СОСТАВ. PETA.

Однако для композиций PETA наблюдается достаточно сильна корреляция логарифма вязкости от состава во всем интервале температур

1. ЭНЕРГИЯ «АКТИВАЦИИ» СДВИГА – СОСТАВ

Стоит отметить, что для энергии активации наблюдается аддитивность для всех составов

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА

Имея зависимости вязкостей, от состава и температуры, остается только получить коэффициенты диффузии чистых веществ. Для этого был использован известный вычислительный пакет громакс, с параметризацией молекул с помощью силового *openff\_unconstrained-2.1.0.* Симуляции проводились до 5 наносекунд, на графике среднеквадратичного смещения были выбраны линейные участки, которые спользовались для вычисления коэффициентов диффузии по вышеприведенной формуле

1. ДИФФУЗИЯ. ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА.

Зная отношения вязкостей при разных температурах и коэффициенты самодиффузии чистых веществ, легко оценить их значения при других температурах

1. ДИФФУЗИЯ – ТЕМПЕРАТУРА. ОКМ-2.

Используя формулу стокса, рассматривая молекулы мономера и бутанола как шарики в вязкой жидкости и пренебрегая различием в межмолекулярных взаимодействиях, можно получить оценки коэффициентов диффузии компонентов в смеси

Экспериментальное подтверждение влияния коэффициента диффузии и различий в составе полимеризующейся композиции приведено на следующих слайдах

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТОЛЬКО МОНОМЕР.

Здесь присутствует только мономер, диффузия происходит медленно и как следствие, полосы полимера не утолщаются, картинка не очень контрастная

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕР + БУТАНОЛ

Здесь же коэффициент диффузии больше, происходит расползание полимера, к тому же бутанол в составе вытесняется в места, где не происходит полимеризация и, картинка становится более контрастной

**ВЫВОДЫ**

В ходе данной работы были изменены вязкости составов ОКМ-2 ПЕТА ДМЭГ с бутанолом, на основе полученных данных были оценены коэффициенты диффузии для использования в модели радикальной полимеризации