Приветсвие

Здравствуйте, я Крайнов Илья, и тема моего доклада:

цЕЛЬ РАБОТЫ

Экспериментальное определение вязкостей систем ОКМ-2, PETA, DMEG – бутонол-1 (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

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

Вообще 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 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.

Коэффициент диффузии в бинарной системе, состоящей из веществ с разными коэффициентами самодиффузии

~~Зависимость коэффициента диффузии в жидкостях должна подчиняться закону 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.

На графике (ГРАФИК ВЯЗКОСТЕЙ) представлены зависимости вязкости для воздуха и 2 жидкостей.

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 аппроксимации уравнением Аррениуса для вязкости (ЧИСТЫЙ ГРАФИК)

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. ОБОБЩЕННЫЕ ДАННЫЕ

Результаты приведены в сводных графиках (ГРАФИКИ), по формуле Аррениуса были найдены энегрии для сравнения с литературными источниками были измерены плотности композиций при комнатной температуре (ТАБЛИЦА ПЛОТНОСТЕЙ)

МД

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*

*Результаты симуляций отображены на графиках*

~~Оценочные коэффициенты диффузии для чистых веществ, а так же их значения в смеси при разных температурах можно получить из симуляций молекулярной динамики этих систем.~~

~~Используя, возможно вычислить среднеквадратичное смещение, и по этой формуле (Формула), оценить значение коэффициента диффузии~~

~~Имея оценочные значения коэффициентов диффузии для конкретных температур и зависимость вязкостей от температуры мы можем получить оценку коэффициентов диффузии для чистых веществ при любой температуре~~

Итоги

Общие данные сведены в таблице