

На правах рукописи



Трегубова Юлия Борисовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ МЕХАНИЗМОВ
МАССОПЕРЕНОСА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Пышноград Григорий Владимирович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», профессор кафедры общей физики
Сандитов Дамба Сангадиевич

кандидат физико-математических наук, с.н.с. лаборатории 09 «Нелинейная физика и механика материалов» ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности металлов РАН»
Баймова Юлия Айдаровна

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнёва», г. Красноярск

Защита состоится « » 20 г. в часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46., **e-mail:** veronika_65@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

<http://www.altstu.ru/structure/unit/odia/scienceevent/3122/>

Автореферат разослан « » 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук, доцент



Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим присылать **в 2-х экз.** на адрес университета и e-mail: veronika_65@mail.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования.

В последние годы резко возрос интерес к физическим основам движения макромолекул полимеров. Такое развитие событий обусловлено рядом факторов. Во-первых, появились экспериментальные методы, позволяющие непосредственно наблюдать движение молекул и их фрагментов, а также измерять характеристики этого движения [1]. Во-вторых, вычислительная техника достигла такого уровня, что позволяет моделировать динамику молекулярных систем за разумное время [2-4]. В-третьих, оказалось, что функционирование биологически важных макромолекул связано с их внутренней подвижностью [5].

Газ, состоящий из молекул с простой структурой – наиболее простой объект для изучения теплового движения. Но ведь огромное количество веществ на земном шаре находится не в газообразном, а в конденсированном состоянии, поэтому актуальным становится вопрос исследования движения молекул именно в конденсированных средах. Такие среды получаются различными путями, например, фазовым переходом газа в жидкость и/или в твердое тело, или сворачиванием полимерной цепи в компактную глобулу.

Исследование диффузионных процессов в конденсированных средах, а особенно в растворах и расплавах полимеров, является чрезвычайно актуальной и важной задачей. Поскольку эти процессы в значительной степени влияют, а зачастую и определяют ход различных технологических процессов, например, растворного формования полимерных пленок. Отметим, что растворная технология широко применяется для биополимерного сырья, так как температура его плавления часто превышает температуру его термического разрушения.

Полимерные пленки получили в последнее время очень широкое распространение. Их используют не только в качестве упаковочных материалов, но и в высокотехнологичных областях: медицине, авиастроении, фармацевтике. Для производства пленок используют не только всем известный полиэтилен, но и множество других полимеров. В последние годы широкий интерес проявляется к биополимерному сырью [6]. Полимерные материалы по своим физическим свойствам существенно отличаются от жидкостей и твердых тел, поэтому для описания их течений необходимо построение реологического определяющего соотношения. При этом использование для этого микроструктурного подхода, в основе которого лежит обобщенная реологическая модель Виноградова-Покровского, дает хорошие результаты.

Цель диссертационной работы.

Молекулярно-кинетическое обоснование реологического определяющего соотношения растворов и расплавов полимеров.

Для достижения поставленной цели требуется решить **следующие задачи**:

1. Методом броуновской динамики исследовать диффузию макромолекулы в концентрированных системах линейных и разветвленных полимеров.
2. Разработать математическую модель процесса растворного формования полимерных пленок в одномерном приближении при учете испарения и диффузии.
3. Исследовать влияние реологических характеристик формовочных растворов и кинематических характеристик процесса растворного получения пленки на ширину и скорость пленки, остаточную концентрацию растворителя.
4. Провести сравнительный анализ моделей растворного и расплавного получения полимерных пленок.

Объектом исследования являются реальные течения полимерных сред, возникающие при их переработке.

Предмет исследования: механизмы диффузионного массопереноса в концентрированных полимерных системах, а также описание процесса формования полимерных пленок на основе модифицированной реологической модели Виноградова-Покровского с учетом массопереноса.

Методы исследования

Система уравнений динамики макромолекулы получена на основе уравнений классической механики и исследована методами статистической физики. При этом имитационное моделирование, решение системы и анализ получаемых зависимостей выполнялись численными методами Эйлера, Рунге-Кутты четвертого порядка, а также методом наименьших квадратов. Параллельные вычисления производились с помощью функций пакета Matlab, основанных на программном интерфейсе MPI (Message Passing Interface – интерфейс передачи сообщений).

Реологическое определяющее соотношение, описывающее течение полимерного раствора на выходе из фильеры, было сформулировано в рамках микроструктурного подхода. Его решение и анализ полученной системы дифференциальных уравнений осуществлялись методом конечных элементов. Моделирование процесса растворного формования полимерной

пленки производилось в одномерном приближении, а кинематика процесса была описана в рамках двуосного растяжения.

Научная новизна.

1. Метод броуновской динамики применен при моделировании диффузии макромолекулы разветвленного полимера в концентрированных системах при учете зацеплений и анизотропии подвижности.
2. Поведение разветвленных полимеров описано с помощью системы уравнений динамики макромолекулы на основе немарковских случайных процессов.
3. Подтверждена возможность применения модифицированной реологической модели Виноградова-Покровского для описания течений растворов полимеров с учетом массопереноса.
4. Математическая модель процесса формирования пленки записана в одномерном приближении, когда продольная скорость, скорость удлинения, концентрация растворителя, ненулевые компоненты тензора напряжений являются функциями только продольной координаты, а реологические параметры модели являются известными функциями концентрации.
5. Получена и решена система обыкновенных дифференциальных уравнений для зависимости ширины и толщины пленки от ее продольной скорости в случае двуосного растяжения.
6. Получены зависимости концентрации, ширины и скорости пленки от расстояния до выхода из фильеры от безразмерных критериев подобия, введенных в модели.
7. Подтверждена возможность моделирования процесса растворного формирования полимерных пленок в одномерном приближении.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Обнаруженный эффект локализации, подтверждающий наличие различных механизмов диффузии: диффузии макромолекулярного клубка, как целого, при малых временах наблюдения и репационного механизма при больших временах наблюдения
2. Выявленный характерный кинематический параметр анизотропии потока полимерной системы, учитывающий двухосный характер растяжения полимерной пленки и определяющий ее ширину при получении из раствора путем испарения растворителя.
3. Обнаруженные закономерности влияния диффузионных критериев подобия (диффузионных чисел Пекле и Нуссельта) на остаточную концентрацию растворителя, скорость и ширину полимерной пленки, являющиеся следствием физических представлений о структуре полимерной

системы, как совокупности субцепей, находящихся в вязкоупругом окружении.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретическая ценность работы состоит в развитии методологии математического моделирования течений полимерных сред.

Практическая значимость результатов диссертационной работы состоит в возможности использования полученной модели на производстве для оптимизации процессов получения пленки из растворов. Полученные результаты могут использоваться в учебном процессе при прохождении аспирантами педагогической практики, проведении специальных курсов для студентов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, содержащихся в диссертации, обеспечивается корректностью постановок задач, использованием апробированных вычислительных методов и реологических моделей.

Подход, применяемый в работе для построения и обоснования уравнений динамики макромолекулы и реологических соотношений, базируется на известных суждениях о характере поведения полимеров на молекулярном уровне и использует модели, учитывающие строение полимера. Поэтому, в рамках сделанных допущений и предположений, это позволяет говорить об адекватности полученных соотношений реальным полимерам.

Результаты, которые были получены в работе, сводятся, при упрощении, к известным результатам, используемым в теоретических и экспериментальных исследованиях как поведения отдельных макромолекул, так и полимерных пленок.

Вклад автора.

Участие в постановке всех сформулированных и рассмотренных задач, получении математических моделей, алгоритмов, программ, баз данных, обработке результатов исследования. Обсуждение результатов и формулировка выводов. В постановке отдельных задач и обсуждении результатов активное участие принимали Г.В. Пышнограй, Ю.А. Алтухов, как соавторы научных работ. Фамилии других соавторов, принимавших участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке публикаций по теме диссертации. Все результаты, имеющие научную новизну и выносимые на защиту, получены автором лично.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации представлены на следующих научных конференциях: VII Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и Молодежь – 2010» (Барнаул, 23 апреля, 2010 г.); международная научная конференция «Теория операторов, комплексный анализ и математическое моделирование» (Волгодонск, 4-5 июля, 2011 г.); VIII Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и Молодежь – 2011» (Барнаул, 25 апреля, 2011 г.); III конференция молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем» (Суздаль, 10-15 мая, 2011 г.); четырнадцатая региональная конференция по математике «МАК-2011» (Барнаул, 24 июня, 2011 г.); II всероссийская молодежная научная конференция «Современные проблемы математики и механики» (Томск, 12-14 октября, 2011); международная школа-семинар «Ломоносовские чтения на Алтае» (Барнаул, 8-11 ноября, 2011); III всероссийская молодежная научная конференция «Современные проблемы математики и механики» (Томск, 23-25 апреля, 2012); IX всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и Молодежь – 2012» (Барнаул, 26-27 апреля, 2012 г.); пятнадцатая региональная конференция по математике «МАК-2012» (Барнаул, 22-24 июня, 2012 г.); X Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и Молодежь – 2013» (Барнаул, 26 апреля, 2013 г.); шестнадцатая региональная конференция по математике «МАК-2013» (Барнаул, 28 июня, 2013 г.); V всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 16-19 сентября 2013 г.); XXII Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2-5 октября, 2013); международная школа-семинар «Ломоносовские чтения на Алтае» (Барнаул, 5-8 ноября, 2013); семнадцатая региональная конференция по математике «МАК-2014» (Барнаул, июнь, 2014 г.); XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 7-10 октября, 2014); 27 симпозиум по реологии (Тверь, 8-13 сентября, 2014); международная конференция «Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования» (Барнаул, 11-14 ноября, 2014); IV Международная молодежная научная конференция «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики» (Томск, 17-19 ноября, 2014); всероссийская научная конференция «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред» (Москва, 15-17 декабря, 2015); 32nd International Conference of the Polymer Processing Society (July 25-29, 2016 Lyon France).

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» ГК № 07.514.12.4034 «Поисковые исследования в области разработки программного обеспечения современных высокопроизводительных систем для гидродинамического моделирования течения сплошной среды на основе мезоскопического подхода, позволяющего получать достоверные результаты вблизи границ применимости гидродинамического описания» и грантов РФФИ: 09-01-00293-а «Механика растворов и расплавов линейных полимеров как следствие мезоскопического подхода к описанию их течений»; 12-01-00033-а «Обоснование реологического определяющего соотношения растворов и расплавов линейных полимеров. Мезоскопический подход в механике текучих полимерных сред»; 15-41-04003 р_сибирь_а «Создание эффективного алгоритма моделирования нестационарных неизотермических течений нелинейных вязкоупругих сред на основе применения высокопроизводительных вычислительных систем».

Публикации. По теме диссертационной работы автором опубликовано 32 работы, в том числе 4 статьи в ведущих реферируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, 1 статья в журнале, входящем в Scopus, 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ и свидетельство о государственной регистрации базы данных.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок, 5 таблиц, список литературы состоит из 151 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Представлено краткое описание структуры и содержания диссертации.

В первой главе проведен обзор научно-технической литературы, посвященной статистической физике в исследовании полимерных систем в равновесии. Подробно проанализирована классификация полимерных молекул по геометрии их скелета. Приведены краткие описания основных модельных представлений макромолекул: модели Флори, Крамерса, Кирквуда-Райзмана, модель в виде упругой гантели, модели Каргина-Слонимского-Рауза, Дои-Эдвардса, Марручи и Гриззути, RHL-модель.

Подробно рассмотрена модель гауссовых субцепей, в рамках которой каждая макромолекула может быть результативно представлена в виде цепочки связанных броуновских частиц. Обоснован выбор этой модели для дальнейшей модификации и построения используемой в диссертации системы уравнений динамики макромолекулы.

Введены так называемые нормальные координаты, которые позволяют в удобном виде рассчитывать равновесные и неравновесные характеристики макромолекулярной цепи. В терминах этих координат дано краткое описание основных характеристик макромолекулярного клубка, его поведения в типичных растворителях.

Вторая глава посвящена изучению динамики линейной и разветвленных макромолекул.

На основе уравнений динамики макромолекулы, записанных в первой главе, была получена система уравнений динамики макромолекулы с учетом локальной анизотропии и зацеплений. Если перейти к безразмерным величинам, используя в качестве масштаба для времени максимальное время релаксации Рауза $\tau^* = \zeta N^2 / (4\pi^2 \mu T)$ и средние равновесные размеры макромолекулярного клубка для пространственных переменных $R^* = \langle R^2 \rangle_0^{0.5}$,

$\langle R^2 \rangle_0 = \frac{3N}{2\mu}$, то система уравнений примет вид:

$$\frac{dR_i^\alpha}{ds} = U_i^\alpha,$$

$$\frac{d\Phi_i^\alpha}{ds} = \frac{1}{2\chi B} (-\Phi_i^\alpha - BH_{ij}^{\alpha\gamma} U_j^\gamma - EG_{ij}^{\alpha\gamma} U_j^\gamma + \tilde{f}_i^\alpha(s)),$$

$$U_i^\alpha = \Phi_i^\alpha - \frac{1}{2} \frac{N^2}{\pi^2} A_{\alpha\gamma} R_i^\gamma + \tilde{f}_i^\alpha(s),$$

(1)

$$\alpha = 0, 1, \dots, N,$$

$$i = 1, 2, 3,$$

где U_i^α - скорость броуновской частицы; R_i^α - безразмерное смещение броуновской частицы; Φ_i^α - учитывает силы гидродинамического увлечения, внутренней вязкости и случайную силу; N - количество субцепей; χ - безразмерное время релаксации окружения; B и E - коэффициенты увеличения внешнего и внутреннего трения; s - безразмерное время; $H_{ij}^{\alpha\gamma}$ и $G_{ij}^{\alpha\gamma}$ - числовые матрицы, позволяющие учесть локальную анизотропию; \tilde{f}_i^α и \tilde{f}_i^α - случайные процессы. Матрица $A_{\alpha\gamma}$ описывает

упругое взаимодействие броуновских частиц, μ – коэффициент упругости. Индексы означают: α – номер броуновской частицы, i – координату.

Начальные значения определим следующим образом:

$$\begin{aligned}
 R_i^0(0) &= 0, \\
 R_i^\alpha(0) &= R_i^{\alpha-1}(0) + \frac{1}{N^{0.5}} g_i^\alpha, \\
 \Phi_i^\alpha(0) &= 0, \\
 \alpha &= 1, 2, \dots, N, \\
 i &= 1, 2, 3,
 \end{aligned} \tag{2}$$

где g_i^α - гауссов случайный процесс, дисперсия которого равна единице.

Записанная система уравнений динамики макромолекулы была использована для описания поведения макромолекул следующих разветвленных полимеров: h-полимеров, гребней, кистей, простых звезд, звезд с лучами из двух мономеров.

Система уравнений была решена двумя численными методами с применением параллельных технологий, основанных на стандартном программном интерфейсе MPI (Message Passing Interface – интерфейс передачи сообщений): методом Рунге-Кутты четвертого порядка и методом Эйлера. Метод Рунге-Кутты позволяет получать более точные результаты, но при этом на расчет тратится значительно большее время. Достигается практически четырехкратное увеличение продолжительности расчета в сравнении со случаем применения метода Эйлера. При этом не наблюдается значительного увеличения точности расчета по сравнению с методом Эйлера. Поэтому для анализа влияния параметров модели на получаемые зависимости было принято решение использовать метод Эйлера.

В ходе численного эксперимента были рассчитаны квадраты смещения центра масс макромолекулы во времени, выполнения усреднение полученных данных по количеству вычисленных траекторий.

В результате вычислительного эксперимента была подтверждена закономерность смены диффузионных механизмов подвижности линейных макромолекул и установлено ее наличие для разветвленных макромолекул в концентрированных полимерных системах. Закономерность состоит в следующем: на смену диффузии макромолекулярного клубка, как целого, при малых временах наблюдения, приходит рептационный механизм диффузии макромолекулы при больших временах наблюдения. В полимерной системе обнаруживается эффект локализации, проявляющийся существованием характерного плато на зависимости среднего квадрата смещения центра масс макромолекулы от времени. Для линейной макромолекулы было проведено сравнение численных результатов с известным аналитическим решением,

показана необходимость учета локальной анизотропии и зацеплений. Воздействие анизотропии подвижности на значения смещения центра масс макромолекулы начинает ощущаться с того момента, как кривая решения выходит на плато, и продолжает быть заметным с ростом времени наблюдения. Полученные результаты демонстрируют наличие в системе различных пространственных масштабов и соответствующих времен релаксации, которые ранее были введены Де Женем и Эдвардсом в своих теориях [7,8].

Было исследовано влияние динамических параметров системы χ (безразмерное время релаксации окружения) и ψ (отношение коэффициента увеличения внутреннего трения к коэффициенту увеличения внешнего трения) на получаемые зависимости среднеквадратичного смещения центра масс макромолекулы от времени. Выявлено, что изменение этих величин оказывает аналогичное воздействие, как на линейные, так и на разветвленные макромолекулы. С увеличением χ макромолекула проходит большее расстояние до выхода на плато (рисунок 1), а при увеличении ψ длина плато уменьшается.

Также, на примере моделирования поведения линейной макромолекулы в вычислительных средах с различным числом процессоров, была продемонстрирована эффективность применения параллельных вычислений. В результате, для задач броуновской динамики, была получена обратно пропорциональная зависимость времени вычисления от числа используемых процессоров.

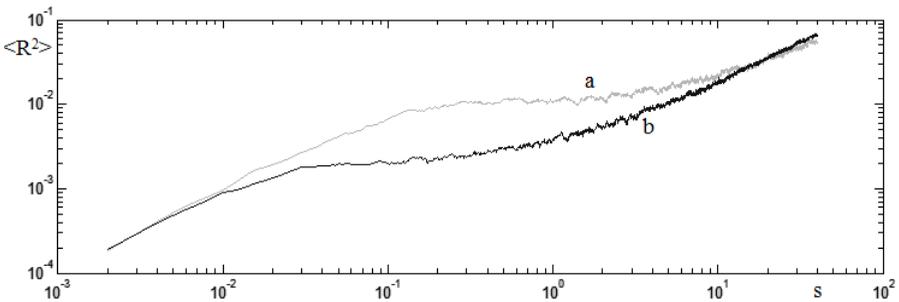


Рис. 1 – Зависимость среднего квадрата смещения центра масс макромолекулы – простой звезды от времени при различных значениях χ (a – $\chi = 0,1$; b – $\chi = 0,02$).

В третьей главе описывается неравновесная динамика полимерных жидкостей. Приведены краткие описания вискозиметрических течений обозначенных жидкостей. Рассмотрен принцип работы ротационного

вискозиметра – прибора, использующегося в экспериментах по исследованию вязкостных характеристик жидкостей.

Приведено описание модифицированной реологической модели Виноградова-Покровского.

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + \eta_1\gamma_{ik} + 3\frac{\eta_0}{\tau_0}a_{ik};$$

$$\frac{d}{dt}a_{ik} - v_{ij}a_{jk} - v_{kj}a_{ji} + \frac{1+(\kappa-\beta)I}{\tau_0}a_{ik} = \frac{2}{3}\gamma_{ik} - 3\frac{\beta}{\tau_0}a_{ij}a_{jk},$$
(3)

где σ_{ik} – тензор напряжений; p – гидростатическое давление; δ_{ik} – символ Кронекера; η_0 и τ_0 – начальные значения сдвиговой динамической вязкости и времени релаксации; η_1 – вязкость растворителя; v_{ik} – тензор градиентов скорости; a_{ik} – симметричный тензор анизотропии второго ранга; $I=a_{jj}$ – первый инвариант тензора анизотропии; $\gamma_{ik} = \frac{1}{2}(v_{ik} + v_{ki})$ – симметризованный тензор градиентов скорости; κ, β – феноменологические параметры модели, учитывающие в уравнениях динамики макромолекулы размеры и форму молекулярного клубка; t – время.

Подробно проанализированы результаты работы [9], в которой проведено сравнение данных, полученных на основе модифицированной реологической модели Виноградова-Покровского, с данными реальных экспериментов, проведенных для растворов хитозана в уксусной кислоте. Сделан вывод, что модель качественно и количественно описывает вискозиметрические функции для растворов хитозана.

Таким образом, эту модель можно рекомендовать для описания реальных течений полимерных жидкостей, в частности в узлах технологического оборудования.

Четвертая глава посвящена моделированию процессов формирования полимерных пленок в одномерном приближении. В первом параграфе приведено подробное описание математической модели для расплавной технологии.

Далее, на основе модифицированной реологической модели Виноградова-Покровского (3) была получена математическая модель процесса формирования полимерной пленки из раствора в одномерном приближении, с учетом массопереноса, когда продольная скорость, концентрация, скорость удлинения, ненулевые компоненты тензора напряжений являются функциями только продольной координаты, а параметры реологической модели являются известными функциями концентрации:

$$\begin{aligned}
 \rho u \frac{du}{dx} &= 3 \frac{d}{dx} \left(\frac{\eta_0}{\tau_0} (a_{11} - a_{33}) \right) + \frac{d}{dx} \left(\eta_1 \frac{du}{dx} \right), \\
 u \frac{da_{11}}{dx} - 2 \frac{du}{dx} a_{11} + \frac{1 + (\kappa - \beta)(a_{11} + a_{22} + a_{33})}{\tau_0} a_{11} &= \frac{2du}{3dx} - \frac{3\beta a_{11}^2}{\tau_0}, \\
 u \frac{da_{22}}{dx} + (1 - \alpha) \frac{du}{dx} a_{22} + \frac{1 + (\kappa - \beta)(a_{11} + a_{22} + a_{33})}{\tau_0} a_{22} &= -\frac{1 - \alpha}{3} \frac{du}{dx} - \frac{3\beta a_{22}^2}{\tau_0}, \\
 u \frac{da_{33}}{dx} + (1 + \alpha) \frac{du}{dx} a_{33} + \frac{1 + (\kappa - \beta)(a_{11} + a_{22} + a_{33})}{\tau_0} a_{33} &= -\frac{1 + \alpha}{3} \frac{du}{dx} - \frac{3\beta a_{33}^2}{\tau_0}, \\
 u \frac{dc}{dx} &= \lambda \frac{d^2c}{dx^2} - \frac{q}{h} (c - c_0),
 \end{aligned} \tag{4}$$

где λ – коэффициент диффузии, q – коэффициент испарения, c_0 – максимальная концентрация растворителя, $h = S/p$ – отношение площади сечения пленки к периметру сечения, $u(x)$ – скорость пленки, α – параметр анизотропии потока.

На рисунке 2 приведено схематичное изображение технологического процесса получения полимерной пленки из раствора.

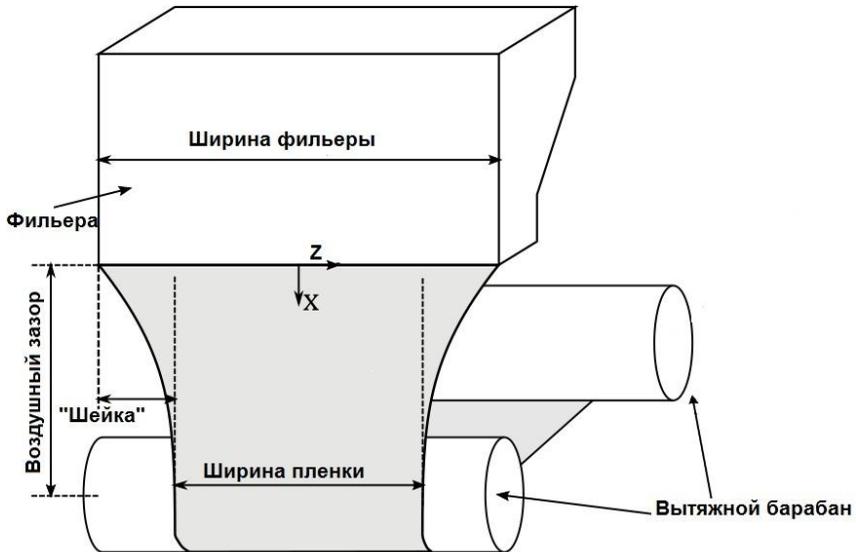


Рис. 2 - Схематичное изображение технологического процесса получения полимерной пленки из раствора

Получено выражение для ширины (w) и толщины (b) пленки:

$$w(x) = w(0) \left(\frac{1-c(0)}{1-c(x)} \frac{v_0}{u(x)} \right)^{\frac{1-\alpha}{2}},$$

$$b(x) = b(0) \left(\frac{1-c(0)}{1-c(x)} \frac{v_0}{u(x)} \right)^{\frac{1+\alpha}{2}}. \quad (5)$$

Для системы уравнений (3) следует поставить шесть граничных условий, так как четыре уравнения в ней первого порядка и одно второго. Граничные условия для скорости и концентрации поставить достаточно просто. В случае скорости v_x эти условия имеют вид: $v_x(0)=v_0$, $v_x(l)=kv_0$, где k – коэффициент растяжения пленки. Для концентрации поставим граничные условия следующим образом: $c(0)=c_1$, $c'(l)=0$, где c_1 – концентрация раствора полимера на выходе из фильеры. Второе условие описывает, что концентрация полимера на бесконечной ленте (вытяжном барабане) принимает установившееся значение, то есть это граничное условие второго рода. Два дополнительных условия для напряжений получены при расчете движения полимерной жидкости в головке экструдера: $a_{22}(0)=0$ и $a_{33}(0)=-\frac{5}{17}$.

Были введены безразмерные критерии: число Рейнольдса $Re = \rho u_0 l / \eta_0(c^*)$; диффузионное число Пекле $Pe = u_0 l / \lambda$; диффузионное число Нуссельта $Nu = ql / \lambda$; (l – длина получаемой пленки) и число Вайсенберга $We = \tau_0(c^*) u_0 / l$ – и с их помощью проведено обезразмеривание модели (4).

В результате преобразованная система была решена и исследовано влияние безразмерных критериев на полуширину пленки и концентрацию растворителя.

На рисунках 3 и 4 изображены зависимости концентрации растворителя в пленке и ее ширины при различных значениях диффузионного числа Пекле. Увеличение числа Pe приводит к более пологому уменьшению ширины пленки и постепенному уменьшению концентрации растворителя в ней.

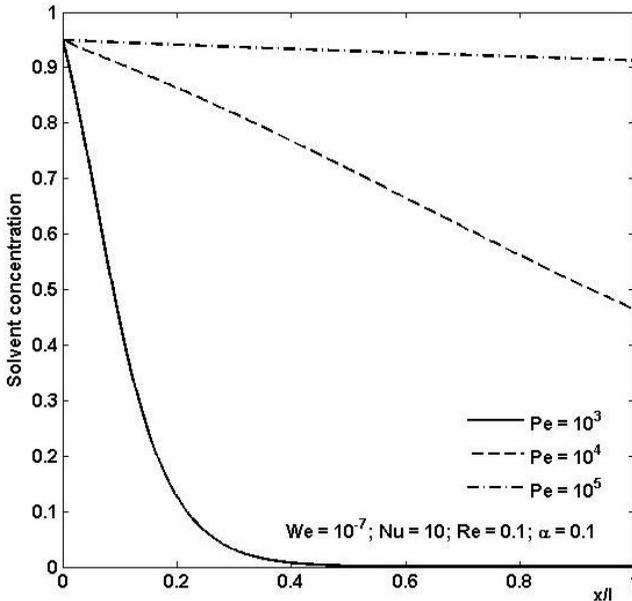


Рис. 3 - Влияние числа Pe на концентрацию растворителя в пленке

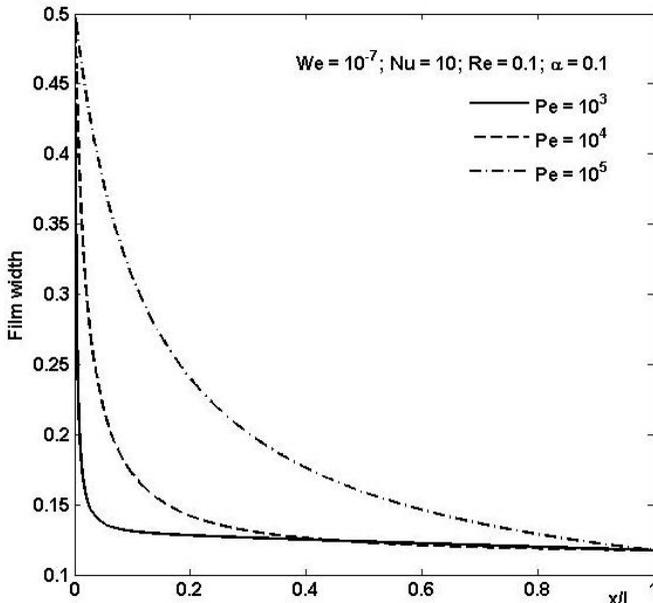


Рис. 4 - Влияние числа Pe на ширину пленки

Обратную зависимость можно наблюдать при увеличении диффузионного числа Нуссельта. Несмотря на то, что числа Рейнольдса и Вайсенберга присутствуют в модели при варьировании в интервале $10^{-1} - 10^5$ для Re и $10^{-8} - 10^{-2}$ для We , их влияние оказалось незначительным.

Стоит обратить внимание, что изменение параметра анизотропии потока производит наибольшее воздействие на ширину пленки (рисунок 5). При этом большие значения этого параметра соответствуют большей ширине пленки.

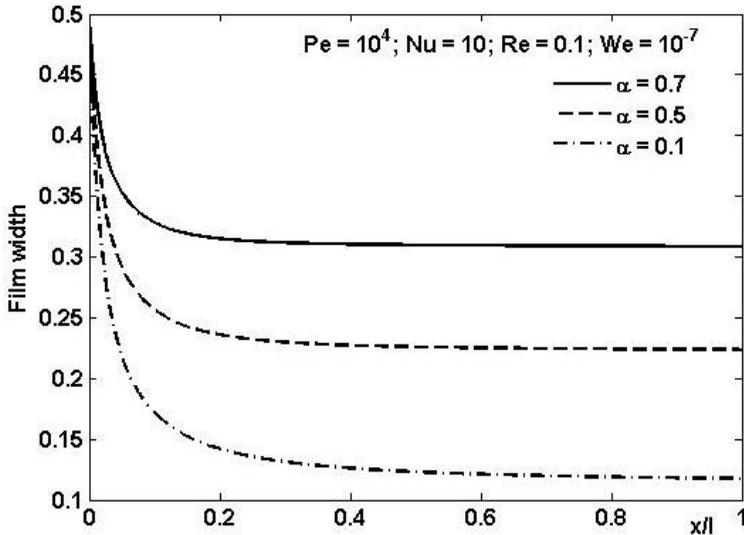


Рис. 5 – Влияние параметра анизотропии потока на ширину пленки

Также было проведено сравнение математических моделей для растворного и расплавного формования полимерных пленок, которое выявило как большое количество сходств, так и ряд существенных отличий. В частности:

- коэффициент диффузии в модели получения пленок из растворов полимеров играет роль, аналогичную коэффициенту теплопроводности в модели расплавного формования пленок;
- коэффициент теплообмена в расплавной модели имеет значение, аналогичное диффузионному массообмену с окружающей средой в растворной модели;

- в обоих случаях наибольшее влияние на ширину получаемой пленки оказывает величина параметра анизотропии растяжения потока.

В таблице 1 приведены найденные отличия.

Таблица 1. Отличия математических моделей расплавного и растворного получения полимерных пленок

Расплавная технология	Растворная технология
Зависимость числа Нуссельта от температуры аррениусовского типа.	Зависимость диффузионного числа Нуссельта от концентрации степенная.
Граничные условия для температуры первого рода.	Граничные условия для концентрации смешанные.
Число Рейнольдса оказывает заметное влияние на расчеты.	Число Рейнольдса не оказывает заметного влияния на расчеты.
Дополнительное слагаемое, связанное с диссипацией энергии при интенсивном растяжении пленки.	Не учитываются внутренние диссипативные процессы.

Наиболее существенным отличием можно назвать присутствие в модели получения пленок по расплавной технологии дополнительного слагаемого, связанного с диссипацией энергии при интенсивном растяжении пленки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В концентрированных системах разветвленных полимеров обнаружен эффект локализации, подтверждающий наличие различных механизмов диффузии: диффузии макромолекулярного клубка, как целого, при малых временах наблюдения и репационного механизма при больших временах наблюдения.
2. При учете физических процессов испарения и диффузии получена в одномерном приближении и численно решена система уравнений динамики для описания процесса растворного формования полимерной пленки.
3. Обнаружены закономерности влияния реологических характеристик формовочных растворов и кинематических характеристик процесса растворного получения пленки на остаточную концентрацию растворителя, ширину и скорость пленки, которые не противоречат имеющимся в литературе данным для подобных материалов. А именно, увеличение

интенсивности испарения (увеличение диффузионного числа Нуссельта) либо уменьшение интенсивности диффузии растворителя в растворе полимера или увеличение скорости истечения раствора из фильеры (увеличение диффузионного числа Пекле) приводит к более медленному изменению остаточной концентрации растворителя, ширины и скорости получаемой пленки.

4. Выявлены сходства и ряд принципиальных различий процессов растворного и расплавного получения пленок. В растворной технологии получения полимерных пленок оказывается несущественным учет внутренних диссипативных процессов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Трегубова, Ю. Б.** К обоснованию рептакционного механизма диффузии линейной макромолекулы в теории микровязкоупругости / Ю. Б. Трегубова, И. В. Третяков, Ю. А. Алтухов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – Барнаул: АлтГТУ, 2011. – Т. 8. - №4. – С. 27-31.

2. **Трегубова, Ю. Б.** Постановка мезоскопических граничных условий для скорости проскальзывания на границе / Макарова М. А., Г. В. Пышнограй, Ю. Б. Трегубова и др. // *Ползуновский вестник*. – Барнаул: АлтГТУ, 2012. - № 3/1. – С. 61-74.

3. **Трегубова, Ю. Б.** Об оценке эффективности технологий реализации параллельных вычислений для ряда задач прикладной математики и механики / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй, Н. М. Аветисян, А. Е. Кузнецов, М. Ю. Толстых, А. Н. Цыганков // *Ползуновский вестник*. – 2015. – №3. – С. 156-161.

4. **Трегубова, Ю. Б.** Влияние реологических параметров формовочных растворов на процесс получения полимерных пленок / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2016. – №1. – С. 66-70.

Публикация в издании, входящем в Scopus:

5. **Tregubova, Yu. B.** Employment of the rheological characteristics of polymer solutions in modeling film production / H. N. A. Al Joda, G. V. Pyshnograï, A. B. Shipovskaya, Yu. B. Tregubova, S. A. Zinovich // *Mechanics of Composite Materials*. – 2016. – V. 52. – №5. – P. 637-650.

Свидетельства о государственной регистрации программа для ЭВМ и баз данных:

6. **Трегубова, Ю. Б.** Программа для расчета среднеквадратичного смещения центра масс макромолекулы в рамках мезоскопического подхода при учете диссипативных сил и случайной силы / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй, Ю. А. Алтухов // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012616373. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности от 12 июля 2012 г.

7. **Трегубова, Ю. Б.** Программа гидродинамического моделирования течения сплошной среды на основе мезоскопического подхода в каналах с заданной микрогеометрией поверхности стенок / Ю. Б. Трегубова, И. В. Третьяков, Г. В. Пышнограй, Ю. А. Алтухов, К. Б. Кошелев // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013614418. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности от 07 мая 2013 г.

8. **Трегубова, Ю. Б.** Расчеты смещения центра масс макромолекулы линейного полимера / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй // Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2014620581. Зарегистрировано в реестре баз данных Федеральной службы по интеллектуальной собственности от 18 апреля 2014 г.

Прочие публикации:

9. **Трегубова, Ю. Б.** Одномерное приближение в задаче о формировании полимерных пленок [Электронный ресурс] / Ю. Б. Трегубова, И. Г. Пышнограй, И. В. Третьяков // Наука и молодежь – 2010 VII: материалы всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Барнаул: АлтГТУ. – 2010. – С. 89-93. - Режим доступа: <http://edu.secna.ru/media/f/povt2010.pdf>.

10. **Трегубова, Ю. Б.** Имитационное моделирование поведения макромолекулы в модели гауссовых субцепей / Ю. Б. Трегубова // Теория операторов, комплексный анализ и математическое моделирование: тезисы докладов международной научной конференции. — Владикавказ : ЮМИ ВЦ РАН и РСО-А. – 2011. — С. 172-174.

11. **Трегубова, Ю. Б.** Динамика линейной макромолекулы в окружении себе подобных на основе броуновской динамики [Электронный ресурс] / Ю. Б. Трегубова, Г.В. Пышнограй, Ю.А. Алтухов // Наука и молодежь – 2011 VIII: материалы всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Барнаул: АлтГТУ. – 2011. – С. 77-80. - Режим доступа: <http://edu.secna.ru/media/f/povt2011.pdf>.

12. **Трегубова, Ю. Б.** Стохастическая динамика линейных макромолекул в одномолекулярном приближении / Ю. Б. Трегубова // Материалы 14 региональной конференции по математике (МАК-2011), АлтГУ, Барнаул. – 2011. – С.105-107

13. **Трегубова, Ю. Б.** Имитационное моделирование поведения макромолекулы в модели гауссовых субцепей / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй, Ю. А. Алтухов // Материалы III конференции молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем», Суздаль. – 2011. – С. 34.
14. **Трегубова, Ю. Б.** Определение коэффициента диффузии макромолекулы в теории микровязкоупругости / Ю. Б. Трегубова // Материалы II всероссийской молодежной научной конференции «Современные проблемы математики и механики», Томск. – 2011. – С. 227-230.
15. **Трегубова, Ю. Б.** Броуновская динамика как модель поведения макромолекулярной системы / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй, Ю. А. Алтухов // Сборник научных статей международной школы-семинара «Ломоносовские чтения на Алтае» Барнаул. – 2011. – С. 243-246.
16. **Трегубова, Ю. Б.** Броуновская динамика линейной макромолекулы с учетом деформации / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй // Материалы III всероссийской молодежной научной конференции «Современные проблемы математики и механики», Томск. – 2012. – С. 206-209.
17. **Трегубова, Ю. Б.** Стохастическая динамика линейной макромолекулы [Электронный ресурс] / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй // Наука и молодежь – 2012 IX: материалы всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Барнаул: АлтГТУ. – 2012. – С. 60-62. – Режим доступа: <http://edu.secna.ru/media/f/povt2012.pdf>.
18. **Трегубова, Ю. Б.** Стохастическая динамика линейной макромолекулы в окружении себе подобных / Ю. Б. Трегубова // Материалы 15 региональной конференции по математике (МАК-2012), АлтГУ, Барнаул. – 2012. – С.102-104.
19. **Трегубова, Ю. Б.** Зависимость характеристик процесса формирования полимерных пленок от параметров тепло и массопереноса / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй, И. В. Третьяков // Материалы 16 региональной конференции по математике (МАК-2013), АлтГУ, Барнаул. – 2013. – С.62-65.
20. **Трегубова, Ю. Б.** Зависимость характеристик процесса формирования полимерных пленок от параметров тепло и массопереноса / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй, И. В. Третьяков // Наука и молодежь – 2013 X: материалы всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Барнаул: АлтГТУ. – 2013. – С. 96-97. - Режим доступа: <http://edu.secna.ru/media/f/povt2013.pdf>.
21. **Трегубова, Ю. Б.** Влияние параметров тепло и массопереноса на характеристики процесса формирования полимерных пленок / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй, И. В. Третьяков // V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» тезисы докладов. Иваново. – 2013. – С.28.
22. **Трегубова, Ю. Б.** Влияние на характеристики процесса формирования полимерных пленок параметров тепло и массопереноса пленок / Ю. Б.

- Трегубова, Г. В. Пышнограй, И. В. Третьяков // «Математическое моделирование в естественных науках» материалы XXII Всероссийской школы-конференции молодых ученых и студентов, Пермь. – 2013. – С. 153-154.
23. **Трегубова, Ю. Б.** Влияние параметров тепло и массопереноса на характеристики процесса формования полимерных пленок / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй, И. В. Третьяков // Сборник научных статей международной школы-семинара «Ломоносовские чтения на алтае» Барнаул. – 2013. – С. 328-332.
24. **Трегубова, Ю. Б.** Сравнение математических моделей процесса формования полимерных пленок / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй // Материалы 17 региональной конференции по математике (МАК-2014), АлтГУ, Барнаул. – 2014. – С.78-81.
25. **Трегубова, Ю. Б.** Сравнение математических моделей процессов растворного и расплавного формования полимерных пленок / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй. – 27 симпозиум по реологии материалы. – 2014. – С. 158-159.
26. **Трегубова, Ю. Б.** Параллельные вычисления в моделировании динамики линейной макромолекулы / Ю. Б. Трегубова, Ю. А. Алтухов, Г. В. Пышнограй // «Математическое моделирование в естественных науках» материалы XXIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых и студентов, Пермь. – 2014. – Т. 1. – С. 202-204.
27. **Трегубова, Ю. Б.** Параллельные вычисления при гидродинамическом моделировании течения сплошной среды на основе мезоскопического подхода, на примере каналов с заданной микрогеометрией поверхности стенок / Ю. Б. Трегубова, Ю. А. Алтухов, Г. В. Пышнограй, К. Б. Кошелев // «Математическое моделирование в естественных науках» материалы XXIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых и студентов, Пермь. – 2014. – Т. 1. – С. 17-20.
28. **Трегубова, Ю. Б.** Параллельные вычисления в математическом моделировании динамики макромолекулы линейного полимера / Ю. Б. Трегубова, Г. В. Пышнограй // Сборник научных статей международной конференции «Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования», Барнаул. – 2014. – С. 404-407.
29. **Трегубова, Ю. Б.** Параллельные вычисления в математическом моделировании динамики линейной макромолекулы / Ю. Б. Трегубова // IV Международная молодежная научная конференция «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики». – 2014. – С. 126-128.
30. **Трегубова, Ю. Б.** Математическое моделирование процесса получения полимерных пленок из раствора в условиях двусосного растяжения / Ю. Б. Трегубова, О. А. Кондратьева // «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред» Сборник материалов

Всероссийской научной конференции. Москва, 15 – 17 декабря 2015 г. – М.: ИПРИМ РАН, 2015. – С. 551-553.

31. **Tregubova, J.** Polymer film production and rheological characteristics of forming solutions / J. Tregubova, G. Pyshnograi, J. C. Naud, O. Kondratieva // The digital book of abstracts (32nd international conference of the polymer processing society), Lyon, France. – 2016. – P. 177.

32. **Трегубова, Ю. Б.** Использование реологических характеристик растворов полимеров при моделировании процесса получения пленки / Х. Н. А. Аль Джода, Г. В. Пышнограй, А. Б. Шиповская, Ю. Б. Трегубова, С. А. Зинович // Механика композитных материалов. – 2016. – Т. 52, № 5. – С. 1-18.

Список цитируемой литературы

1. Edvinsson, T. On the size & shape of polymers & polymer complexes / T. Edvinsson. – Uppsala : Uppsala Universitet, 2002. – 77 p.

2. Franosch, T. Resonances arising from hydrodynamic memory in Brownian motion / T. Franosch, M. Grimm, M. Belushkin, F. M. Mor, G. Foffi, L. Forr, S. Jenev // Nature. – 2011. – № 478. – P. 85–88.

3. Макаров, И. А. Численное моделирование встречных потоков вязкоупругой жидкости с использованием метода корреляции давления / И. А. Макаров // Механика жидкости и газов. – 2011. – №6. – С. 31-42.

4. Директор, Л. Б. Численное моделирование динамики капли вязкой жидкости / Л. Б. Директор, И. Л. Майков // Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа. – 2009. – № 5. – С. 101-109.

5. Овчинников, Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников. – М. : Просвещение, 1987. – 816 с.

6. Мымрин, В. Н. Биополимеры: перспективы развития / В. Н. Мымрин // Полимерные материалы. – 2013. – №11. – С. 36-40.

7. De Gennes, P. G. Scaling Concepts in Polymer Physics / P. G. De Gennes. – Ithaca, NY.: Cornell Univ. Press, 1979. – 326 p.

8. Дой, М. Динамическая теория полимеров : Пер. с англ. / М. Дой, С. Эдвардс – М., 1998. – 440 с.

9. Пышнограй, Г. В. Реологические свойства воднокислотных растворов хитозана: эксперимент и расчеты вискозиметрических функций на основе мезоскопической модели / Г. В. Пышнограй, А. Б. Шиповская, А. Ю. Абрамов, Al Joda Hyder Nadom Aziz // ИФЖ. – 2016. – Т. 89. - № 3. – С. 632 – 643.