

УДК:544.773.42 +532.542 + 66.011

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ КОМПОЗИЦИИ В ПЛОСКОМ ПОТОКЕ

© Виктор Борисович Федосеев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ИМХ РАН,
Нижний Новгород, Россия

vbfedoseev@yandex.ru

Аннотация. Термодинамический подход использован для описания перераспределения компонентов фотополимеризующейся композиции в плоском течении, возникающем в результате контракции полимеризующейся смеси. Рассмотрено перераспределение частиц полимера в потоке Пуазейля. Показано, что концентрация частиц полимера, имеющих наибольшую плотность по сравнению с другими компонентами, повышается на границах течения. Согласно оценкам если контракция является единственной причиной возникновения течения, стратификация пренебрежимо мала для частиц полимера не превышающих нанометрового размера.

Ключевые слова: многофазные течения, фотополимеризующаяся композиция, контракция, стратификация потока, течение Пуазейля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-520034-р_поволжье_а).

REDISTRIBUTION OF PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION COMPONENTS UNDER CONDITIONS OF PLANE POISEUILLE FLOW

© V.B. Fedoseev

G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Nizhnii Novgorod, Russia

vbfedoseev@yandex.ru

Abstract. The thermodynamic approach is used to describe the redistribution of the components of a photopolymerizable composition in a flat flow resulting from contraction. The redistribution of polymer particles in a Poiseuille flow is considered. It is shown that the concentration of polymer particles having the highest density as compared to other components increases at the flow boundaries. It is estimated that if the contraction is the only cause of the flow, the stratification is negligible for polymer particles not exceeding a nanometer size.

Keywords: multiphase flow, photopolymerizable composition, contraction, flow stratification, Poiseuille flow.

Acknowledgements. The research was supported by Russian Foundation for Basic Research, project no. № 18-43-520034 p_povolzh'e_a.

Стратификация многофазных течений наблюдается в системах разных масштабов, от коллоидных до геологических. В работах [1–3] предложен термодинамический подход к описанию перераспределения компонентов в гидродинамических потоках. Основой этого подхода является использование условия инвариантности химических потенциалов компонентов, которое соответствует критерию термодинамического равновесия в условиях внешних полей разной природы.[4,5]. Применение этого критерия для многокомпонентных систем с химическими и фазовыми превращениями в условиях центробежного поля реализовано в [6–8]. Тот же критерий применим для гидростатического поля [1–3]. В общем виде показано, что в плоском ламинарном течении может происходить перераспределение компонентов, дисперсных частиц и тел по ширине потока [2]. Характер распределения по ширине потока определяется физико химическими свойствами компонентов (плотность, объём) и характеристиками потока (ширина течения, эпюра скоростей).

В настоящей работе термодинамический подход использован для описания процессов стратификации течения фотополимеризующейся композиции (ФПК) между плоскими стенками. Возникновение гидродинамических потоков в полимеризующейся среде или на её границах является результатом контракции (усадки) полимеризующейся смеси и способно привести к дополнительному перераспределению компонентов ФПК. Массоперенос, вызванный гидродинамическими факторами может конкурировать либо дополнить диффузионное перераспределение компонентов ФПК, описанное в модельных расчетах [9]. Это может стать дополнительной причиной неоднородности структуры и состава образующегося полимера в процессах самоформирования пористых структур при создании 3D-объектов состоящих из монолитных и пористых областей методами оптической стереолитографии.

Задачей моделирования был ответ на вопрос: может ли в подобных условиях возникать сегрегации компонентов, существенная для влияния на структуру образующегося полимера. Использована модель [2], описывающая поперечную миграцию компонентов разной плотности и размера в плоском ламинарном потоке между двумя неподвижными стенками (течении Пуазейля). Оценка перераспределения компонентов выполнена для частиц полимера или макромолекул с разной степенью полимеризации в смеси олигомера с неполимеризующимися добавками.

Рассматриваемая система образована слоем ФПК между двумя стеклянными поверхностями (рис. 1), через одну из которых осуществляется экспонирование [9,10]. В процессе полимеризации на первых стадиях (до образования полимерной сетки) ФПК представлена тремя основными компонентами: олигомер, неполимеризующаяся низкомолекулярный компонент или растворитель (НК), макромолекулы или частицы полимера. Скорость фотополимеризации определяется интенсивностью источника излучения. При полимеризации в слое между жесткими стенками возникает поток, связанный с контракцией, который направлен от края к центру полимеризующейся системы. Контракция вызвана изменением плотности смеси, связанной с более высокой плотностью образующегося полимера.

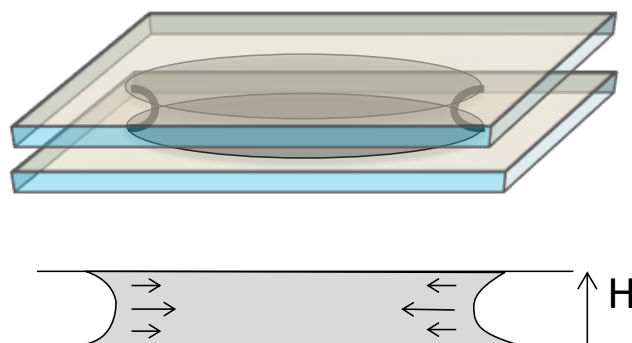


Рис.1. Схема течений, возникающих при полимеризации ФПК.

Равновесному состоянию многокомпонентной системы в стационарном ламинарном потоке соответствует условие инвариантности механохимического потенциала (суммы химического и механического потенциалов) компонентов

$$\Pi_k = RT \ln x_k(H) + \frac{\rho_k V_k v_k^2(H)}{2} + p(H) V_k = \text{const} \quad (1)$$

где x_k , ρ_k , V_k – мольная доля, плотность, мольный объём и скорость компонента k , R – газовая постоянная, T – температура, $v_k(H)$ – локальная скорость движения компонентов может отличаться от скорости течения $v(H)$ при седиментации частиц под действием других внешних полей. Гидростатическое давление $p(H)$ можно выразить из (1) для компонента $k = 0$, образующего дисперсионную среду, как

$$\Delta p(H, H_0) = p(H) - p(H_0) = -\frac{RT}{V_0} \ln \frac{x_0(H)}{x_0(H_0)} - \frac{\rho_0}{2} \Delta v^2(H, H_0),$$

$$\Delta v_b^2(H, H_0) = v_b^2(H) - v_b^2(H_0), \quad \Delta v^2(H, H_0) = v^2(H) - v^2(H_0).$$

здесь уровень H_0 может быть выбран произвольно или привязан к максимуму концентрации дисперсных частиц. Необходимость его введения связана с описанием очень узких распределений частиц макроскопического размера [1,2].

Для прочих компонентов условие инвариантности позволяет выразить их концентрацию в потоке как

$$x_k(H, H_0) = x_k(H_0) \exp \left\{ -\frac{\rho_k V_k \Delta v_k^2(H, H_0)}{2RT} \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho_k L_H} \int_{z-\frac{1}{2}L_H}^{z+\frac{1}{2}L_H} \frac{\Delta v^2(q, h_0)}{\Delta v_k^2(H, H_0)} dq \right] \right\}$$

здесь L_H – линейный размер частиц компонента

Это уравнение позволяет воспроизвести распределение дисперсной фазы для разных вариантов многофазных течений, наблюдаемых на практике [2,11]. Здесь оно рассматривается в более простом варианте.

При рассмотрении разбавленной суспензии мольную долю низкомолекулярного компонента (олигомера или НК), образующего дисперсионную среду, можно считать равной $x_0 \cong 1$. В этом случае давление в потоке соответствует уравнению Бернулли. Мольную долю можно

заменить числом частиц n_k . При отсутствии седиментации скорости всех компонентов и потока совпадают $v_k(H) = v(H)$. Наконец, для частиц полимера, имеющих наибольшую плотность среди других компонентов, можно принять $H_0 = 0$. Эти приближения несколько упрощают распределение

$$n_k(H) = n_k(0) \exp \left\{ -\frac{\rho_k V_k v^2(H)}{2kT} \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho_k L_H} \int_{z-\frac{1}{2}L_H}^{z+\frac{1}{2}L_H} \frac{v^2(q)}{v^2(H)} dq \right] \right\}, \quad (2)$$

здесь для дисперсных частиц в качестве V_k использован объём одной частицы, поэтому газовая постоянная заменена постоянной Больцмана k . Форма частиц при расчете принималась кубической $L_H = V_k^{1/3}$.

Оценки распределения частиц полимера выполнены на основе уравнения (2) в приближении разбавленной ($x_0 \cong 1$) свободнодисперсной (частицы не взаимодействуют) системы.

При оценке полагали, что плотность олигомера (МДФ-2) равна 1.213 г/мл, полимера – 1.3 г/мл, что соответствует контракции равной $\sim 7.5\%$, плотность НК (метанол) – 0.79 г/мл. Средняя скорость потока, возникающего в слое ФПК толщиной 1 мм в экспериментах, схема которых показана на рис. 1, достигала величин $\sim 2 - 3$ мм/мин.

Характерный вид распределения частиц полимера в олигомере или НК показан на рис.2.

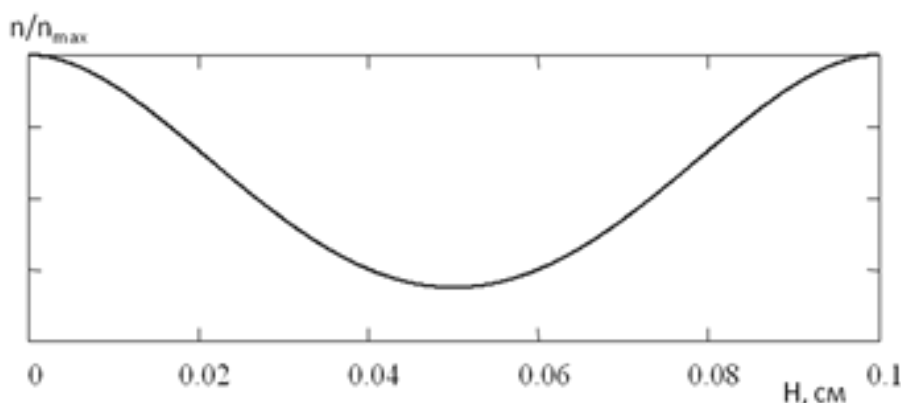


Рис. 2. Распределение частиц полимера в плоском двухфазном потоке Пуазейля.

В общем случае подобное распределение возникает для дисперсных фаз с высокой плотностью в низкомолекулярной дисперсионной среде.

Согласно оценкам при контракции возникает сегрегация макромолекулярных компонентов или частиц полимера. Концентрация частиц полимера, имеющих более высокую плотность, повышается около стенок. Низкомолекулярные компоненты (олигомер МДФ-2 или НК) вытесняются полимером в центральную часть, однако изменение их концентрации в приближении разбавленной дисперсной системы пренебрежимо мало. При описанных условиях отклонение содержания частиц полимера диаметром до 10 нм в центральной части и у стенок не превышает $\sim 10^{-5}$ об.%. Эта величина незначительна, хотя каждая такая частица полимера вытесняет ~ 930 или ~ 13500 молекул олигомера или НК соответственно. Учитывая, что модель описывает равновесное состояние, можно предполагать, что за время

экспонирования ($\sim 2\div 30$ мин), полной стратификации ФПК скорее всего, не происходит. Таким образом, при моделировании процессов формирования структуры полимера можно ограничиться рассмотрением реакционно-диффузионных процессов [9] и контракцией можно пренебречь.

Стратификация возрастает при увеличении размера частиц полимера. Согласно результатам моделирования, существенное (до $\sim 1\text{--}10$ об.%) отклонение концентрации полимера в центральной части слоя и у стенок может возникнуть для частиц полимера, имеющих субмикронные и микронные размеры. Такие размеры могут достигаться либо для макромолекул с высокой степенью полимеризации, либо при агрегации коротких макромолекул в отдельную фазу на начальных стадиях расслаивания раствора полимера или гелеобразования. В этом случае размер частиц становится сопоставим с шириной потока, и приближение разбавленной свобододисперсной системы становится грубым.

Более интересные результаты моделирование даёт для случая, когда течение ФПК вызвано внешними причинами. Увеличению стратификации может способствовать рост скорости течения (проточная система, например, экструзия или волочение), уменьшение плотности НК, увеличение слоя ФПК. При использовании растворителей или НК, плотность которых превышает плотность образующегося полимера, характер распределения может принципиально измениться. В этом случае концентрация частиц полимера будет выше в центральной или средней части течения. Подобные примеры приведены в работе [2].

Для более высокой концентрации дисперсий может быть важным то, что использованная модель использует эпюры скоростей течения Пуазейля однокомпонентной ньютоновской жидкости, вязкость которой не зависит от состава. Если вязкость зависит от состава и размера частиц, это приближение может занижить разность концентраций. Изменение концентрации коллоидных частиц или рост длины макромолекул меняет вязкость раствора.

Зависимость от концентрации описывается уравнением Эйнштейна $\eta = \eta_0 (1 + k\omega)$ где η и η_0 – вязкость коллоидной системы и чистой дисперсионной среды соответственно; ω – объемная доля частиц дисперсной фазы; k – коэффициент, характеризующий форму частиц (для сферических частиц $k = 2,5$). Зависимость от длины макромолекул описывается выражением Марка – Куна – Хаувинка для характеристической вязкости $[\eta] = KM^\alpha$, где K и α – постоянные, характерные для данной системы, M – молекулярный вес [12]. Согласно этим соотношениям стратификация ФПК способна существенно изменить вязкость пристеночного слоя и, как следствие, эпюры скорости.

Исходя из этого, следует ожидать, что при равных средних скоростях в стратифицированном потоке скорость в центральном слое выше, чем в течении Пуазейля однокомпонентной ньютоновской жидкости, что способствует дополнительному увеличению стратификации. Перераспределение частиц может стать причиной потери устойчивости ламинарного течения [13], в результате которой может возникнуть дополнительная неоднородность структуры полученного материала.

Другой аспект связан с тем, что ФПК является многокомпонентной системой, поэтому распределение компонентов, имеющих промежуточную между полимером и НК плотность, может иметь более сложный вид. Опыт моделирования распределений в центробежном поле показывает, что максимум концентрации компонентов с промежуточной плотностью может локализоваться на разном удалении от стенок и центра потока [6].

Для многокомпонентной ФПК максимумы концентрации олигомера, НК и полимера могут находиться в разных частях потока. Одним из предсказуемых следствий такого перераспределения будет разная по сечению потока скорость фотополимеризации.

Понижение скорости произойдёт в той части потока, где выше концентрация НК, в области с максимумом концентрации олигомера скорость возрастёт, в области с высокой концентрацией полимерных частиц можно ожидать дополнительного увеличения вязкости за счет процессов гелеобразования.

Согласно результатам моделирования для условий эксперимента в работе [9] стратификация слоя ФПК, являющаяся следствием контракции мала и вряд ли заметно повлияет на точность воспроизведения структур, формируемых путём фотополимеризации.

Стратификация может оказаться существенной и представляет интерес при полимеризации в проточных системах с разными формами сечения и скоростью потока полимеризующейся композиции. В этом случае на основе приведённого описания можно моделировать режимы течения и составы полимеризующейся композиции, позволяющие управлять формирующейся структурой, в частности, создавать градиентные материалы.

Список литературы

1. Федосеев В.Б. Поведение тела, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда, в плоском потоке Куэтта и Пуазейля // Журнал технической физики. - 2015. - Т. 85, № 4. - С. 13–19.
2. Федосеев В.Б. Стратификация двухфазной монодисперсной системы в плоском ламинарном потоке // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2016. - Т. 149, № 5. - С. 1057–1067.
3. Федосеев В.Б. Перераспределение вещества под действием внешних полей и стационарная модель маятника Челомея // Нелинейный мир. - 2010. - Vol. 8, № 4. - Р. 243–247.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5, Статистическая физика. 2-е изд. - М.: Наука, 1976. - 584 с.
5. Гиббс Д.В. Термодинамические работы. 1950.
6. Абакумов Г.А., Федосеев В.Б. Фазовые переходы и химическое равновесие в центробежных полях. Гравитационная химия // Российский химический журнал. - 1998. - Т. 42, № 3. - С. 36–46.
7. Абакумов Г.А., Федосеев В.Б. Равновесие жидкость-пар в центробежном поле. Бинарные системы в сосудах с общей газовой фазой // Журнал физической химии. - 2004. - Т. 78, № 3. - С. 563–570.
8. Абакумов Г.А., Федосеев В.Б. Влияние центробежного поля на термодинамические функции и кинетику химических процессов в жидкой фазе // Журнал физической химии. - 2004. - Т. 78, № 4. - С. 609–614.
9. Baten'kin M.A. et al. Experimental determination of microphase separation conversion during photopolymerization of cross-linking monomers to control the evolution of optical inhomogeneities in the volume of the forming polymer // J. Polym. Res. - 2017. - Vol. 24, № 11. - P. 185.
10. Chesnokov S.A. et al. Preparation of new dioxygen-active triphenylantimony(V) catecholate-containing porous polymer // Appl. Organomet. Chem. - 2017. - Vol. 31, № 2. - P. 3553.
11. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. В 2-х ч. - М.: Наука, 1987. - 464 с., - 360 с.
12. Цветков В. Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. - М.: Наука, 1964. - 720 с.

13. Боронин С.А. Исследование устойчивости течения суспензии в плоском канале с учетом конечной объемной доли частиц // Известия РАН. Механика жидкости и газа. - 2008. - № 6. - С. 40–53.

Дата поступления: 8 декабря 2018 г.