

Кольцов Игорь Викторович

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ЭЛОНГАЦИОННОГО ТЕЧЕНИЯ ТОНКИХ СТРУЙ РАСТВОРОВ И
РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ФОРМОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ
ВОЛОКОН**

1.4.4. Физическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тверской государственный технический университет» на кафедре программного обеспечения.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,
Калабин Александр Леонидович

**Официальные
оппоненты:** **Галицын Владимир Петрович,**
доктор химических наук, акционерное общество
«Научно-исследовательский институт
синтетического волокна с экспериментальным
заводом», заведующий лабораторией гель-
технологии;

Бабак Владислав Николаевич,
доктор физико-математических наук,
федеральное государственное бюджетное
учреждение науки **Федеральный
исследовательский центр проблем химической
физики и медицинской химии Российской
академии наук, ведущий научный сотрудник
отдела полимеров и композитных материалов**

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования **«Кабардино-Балкарский
государственный университет имени
Х.М. Бербекова»**

Защита состоится 11 декабря 2025 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета 24.2.411.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Советская, д. 58 и на сайте ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» <https://dissertations.tversu.ru>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. При производстве химических волокон на различных стадиях его формирования происходит ряд физико-химических процессов, определяющих основные потребительские свойства получаемого волокна и определяющие возможности его использования.

Начальный этап формирования «мокрым» способом представляет собой элонгационное течение неизотермической струи раствора полимера при фазовом разделении в ней – гелеобразование. Происходит процесс неизотермической коагуляции раствора полимера в системе полимер – растворитель – осадитель, процессы диффузии и теплопереноса.

При формировании из расплава происходит элонгационное течение тонких неизотермических струй расплава полимера, при теплопереносе (охлаждении), увеличивается вязкость расплава, что влияет на течение струи.

Изучение физико-химических явлений, протекающих при элонгационном течении тонких струй растворов и расплавов полимеров в процессе формирования химических волокон, возможно в лабораторных условиях и на производстве, но при этом необходимо проводить дорогостоящие и длительные опыты с массой итераций и подчас непредсказуемым результатом.

Вместе с тем, при наличии качественно и количественно описывающих физико-химические процессы математических расчетных соотношений, возможно изучение вышеописанных явлений без необходимости проведения дорогостоящих натурных экспериментов.

При этом, поиск упрощенных качественно и количественно описывающих процессы подходов и получение простых уравнений, с помощью которых возможно изучать происходящие при элонгационном течении явления, быстро выполнять расчеты с получением требуемых параметров, также является актуальной задачей.

При формировании волокон из растворов по мокрому методу струя состоит из полимера и растворителя, в осадительной ванне содержится осадитель. В процессе формирования происходит диффузия осадителя в струйку полимера, кроме того, необходимо также учитывать и такой фактор, как температура, которая, в том числе, оказывает влияние на процесс.

При определенном процентном соотношении трех компонентов: полимера, растворителя и осадителя, а также данной температуры, учитывая, что диффузия идет снаружи – начинает образовываться гель. Сначала возникает объемный каркас между стенками скелета которого, в ячейках находится жидкость, постепенно каркас растет в объеме, затем он занимает весь объем, и далее струя выходит из ванны. Это явление изучается в настоящей работе.

С целью исследования данного процесса предложен подход, который описывает и позволяет изучать явление гелеобразования на основе алгебраических, а не дифференциальных уравнений и систем, решаемых численными методами.

Проведены исследования двух конкретных систем: полиакрилонитрил – диметилформамид – вода (ПАН-ДМФ) и полиакрилонитрил – роданистый натрий – вода (ПАН – водно-роданидный раствор), так как они используются в производстве химических волокон.

Исследование взаимосвязи, толщины зоны гелеобразования волокна, скорости образования геля от времени и времени полного гелеобразования от физико-химических параметров процесса, таких как концентрация осадителя в ванне; концентрация осадителя в растворе полимера; температура раствора в ванне; радиус струйки раствора полимера с последующим сравнением полученных зависимостей с экспериментальными данными, является актуальной задачей, так как позволяет изучать, анализировать и давать оценку, как происходит образование геля и в дальнейшем волокна и его структуры.

Кроме того, является актуальным исследование элонгационного течения тонких струй расплава полимера на основе ряда выбранных физико-химических параметров и выявление тех, воздействуя на которые возможно наиболее эффективно управлять ходом протекания процесса и, как следствие, получением волокон высокого качества с заданными свойствами.

Степень разработанности темы. Вопросы получения химических волокон и происходящие при этом процессы рассматривали Папков С.П., Зябицкий А., Чанг Дей Хан, Тагер А.А., Перепелкин К.Е, Пакшвер Э.А., Шаповалов В.М., Tom Pieter Wyatt, Xudong Fang и ряд других ученых. Кроме того, большой вклад в теоретические и экспериментальные исследования по данному направлению внесен Галицыным В.П., Пахомовым П.М., Калабиным А.Л. Происходящие процессы учеными изучались как экспериментально, так и теоретически, предлагались математические уравнения, описывающие изучаемые явления, при этом, учитывая их сложность, а также большое число влияющих факторов, полученные исследователями уравнения чаще решались с применением численных методов. Вместе с тем, вопросы получения химических волокон высокого качества из растворов и расплавов полимеров до настоящего времени решены не полностью, исследования учеными в данном направлении продолжаются и остаются значимыми и актуальными.

Объект исследования – элонгационное течение тонких струй растворов и расплавов полимеров при формировании химических волокон.

Целями работы являются:

исследование гелеобразования, как фазового перехода из прядильного раствора полимера в гель при формировании волокон по мокрому методу на основе выбранных физико-химических параметров явления и получение алгебраических уравнений, описывающих этот процесс;

исследование элонгационного течения тонких струй расплава на основе выбранных физико-химических параметров явления и выявление оказывающих наиболее выраженное влияние на процесс.

Для достижения целей диссертационной работы были поставлены следующие задачи:

1. Для изучения процесса гелеобразования получить алгебраические уравнения, позволяющие рассчитывать время полного гелеобразования, толщину зоны гелеобразования и скорость гелеобразования без применения численных методов.

2. Провести исследование явления гелеобразования на основе следующих физико-химических параметров: толщина зоны гелеобразования, скорость

образования геля, время полного гелеобразования, концентрация осадителя в ванне, концентрация осадителя в растворе полимера; температура раствора в ванне; радиус струйки раствора полимера.

3. На основе полученных данных, определить качественный и количественный характер зависимостей, позволяющий изучить, а также проанализировать, как образуется гель и в дальнейшем, соответственно волокно.

4. Математическим моделированием исследовать процесс элонгационного течения тонких струй расплава при формовании химических волокон на основе следующих параметров: путь формования, максимальное значение градиента продольной скорости, соответствующая ему координата по пути формования, изменение относительной температуры, кратность вытяжки, массовый расход расплава, начальная температура.

5. Определить подход к управлению процессом элонгационного течения тонких струй расплава при формовании химических волокон путем определения коэффициентов чувствительности управляющих величин к управляющему воздействию и установления взаимосвязи параметров, наиболее влияющих на процесс.

Методология и методы исследования. Изучение явления гелеобразования проводилось математическим моделированием с помощью полученных по подходу А.И. Вейника [1] алгебраических уравнений, описывающих взаимосвязи толщины зоны гелеобразования волокна R_g , скорости образования геля V_g от времени t и времени полного гелеобразования t_g от физико-химических параметров процесса, таких как концентрация осадителя в ванне C_s ; концентрация осадителя в растворе полимера C_0 ; температура раствора в ванне T_s ; радиус струйки раствора полимера R_0 . Для подтверждения правильности полученных алгебраических соотношений проводился анализ и сравнение рассчитанных зависимостей с экспериментальными данными и расчетами по сложной модели, решаемой численными методами. Исследование элонгационного течения тонких струй расплава полимера осуществлялось на основе выбранной математической модели процесса, проводя вычислительные эксперименты, нами получены и проанализированы зависимости пути формования ΔX , координаты по пути формования, соответствующей максимуму градиента продольной скорости X_{max} , изменения относительной температуры $1-\theta$, максимального значения градиента продольной скорости V'_{max} от: значения параметра γ , от кратности вытяжки K , от объемного расхода G , от начальной температуры T_0 с выявлением тех, воздействуя на которые возможно наиболее эффективно управлять ходом протекания процесса.

Степень достоверности результатов. Обеспечивается как корректностью постановки в ходе работы задач, так и проведенными расчетами в рамках вычислительных экспериментов. Полученные результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными и результатами математического моделирования по более сложной модели процесса формования химических волокон, решаемой численными методами.

Научная новизна диссертационной работы.

Для исследования процесса гелеобразования получены алгебраические расчетные выражения, позволяющие определять толщину зоны гелеобразования, скорость образования геля и время полного гелеобразования, вычисление которых возможно без использования численных методов.

Проведено исследование зависимости толщины зоны гелеобразования R_g , скорости образования геля V_g от времени t и времени полного гелеобразования t_g от следующих физико-химических параметров: концентрации осадителя в ванне C_g ; концентрации осадителя в растворе полимера C_0 ; температуры раствора в ванне T_0 ; радиуса струйки раствора полимера R_0 .

Эмпирически подобраны коэффициенты для согласования рассчитанных значений по полученным алгебраическим соотношениям, с расчетами по решаемой численными методами математической модели процесса формования волокон, с учетом сделанных допущений.

Получен качественный и количественный вид зависимостей, а также взаимосвязь между исследуемыми параметрами, позволяющий проанализировать и оценить, как образуется гель и в дальнейшем, соответственно, волокно.

Определен подход к управлению процессом элонгационного течения тонких струй расплава при формовании химических волокон, на основе вариаций выявленных в ходе вычислительных экспериментов, наиболее влияющих на процесс – кратности вытяжки K и массового расхода расплава G .

Практическая значимость работы обусловлена адекватностью рассматриваемых в ней физико-химических явлений, определенным этапам технологических процессов формования химических волокон. Поэтому полученные расчетные соотношения могут быть использованы при проектировании новых и оптимизации действующих процессов, а также для подбора технологических параметров на производственном оборудовании. Минимизируются финансовые и материальные затраты на проведение исследовательских работ.

Личный вклад автора заключается в выборе цели исследования, определении задач, планировании экспериментов и проведении исследований в ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», а также подготовке и представлении результатов на конференциях в рамках апробации.

Общая постановка цели и задач, получение расчетных соотношений, а также анализ результатов и подготовка публикаций по диссертационной работе, осуществлены совместно с научным руководителем.

Положения выносимые на защиту.

1. Предложенный упрощенный подход к изучению явления гелеобразования с помощью полученных алгебраических расчетных соотношений для расчета толщины зоны гелеобразования, скорости гелеобразования и времени полного гелеобразования позволяет анализировать взаимосвязь между исследуемыми параметрами, а также проводить оценку, как образуется гель и в дальнейшем, соответственно, волокно. Полученная зависимость скорости гелеобразования от времени $V_g(t)$ показывает,

что на участке от 0,5 до 5,5 с она почти постоянная, такой режим может обусловить получение однородной структуры волокна.

2. Результаты расчетов по полученным алгебраическим соотношениям для толщины зоны гелеобразования $R_g(t)$ при $t > t_1$ хорошо согласуются с экспериментальными данными и вычислениями по математической модели элонгационного течения неизотермической струи, решаемой численными методами. Аналогично наблюдается хорошее совпадение и по времени полного гелеобразования t_g .

3. Вычислительные эксперименты над расплавом полипропилена дали возможность установить, что длина зоны формования, координата, соответствующая максимальному значению градиента продольной скорости, и относительная температура, существенно зависят от кратности вытяжки в диапазоне K от 10 до 100. Кроме того, построенные в ходе исследований зависимости, позволили определить подход к управлению процессом элонгационного течения тонких струй расплава при формировании химических волокон, путем вариации кратности вытяжки K и массового расхода расплава G , как наиболее влияющих на процесс.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» - ММТТ-33 г. Саратов (2020). Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» - ММТТ-35 (2022) г. Санкт-Петербург. Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» - ММТТ-36 г. Санкт-Петербург (2023). Ежегодной научно-практической конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Направления развития российской науки: теоретические исследования и экспериментальные разработки студентов и аспирантов» г. Тверь (2022). VII Всероссийской научно-практической конференции «Современные технологии и инновации» г. Тверь (2023). Всероссийской научно-практической конференции «Направления развития Российской науки: теоретические исследования и экспериментальные разработки студентов и аспирантов» (2024) г. Тверь. На научных семинарах в Тверском государственном техническом университете.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 5 в журналах, входящих в перечень ВАК РФ и приравненных к ним.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 130 страниц, включая 28 рисунков. Список литературы содержит 141 источник.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко изложено содержание глав диссертации, описана актуальность и научная новизна работы, а также ее практическая значимость и достоверность результатов. Кроме того определены объект, цели и задачи исследования, приведен личный вклад автора, отражено соответствие паспорту специальности.

Первая глава посвящена рассмотрению физико-химических основ процессов производства химических волокон, описаны различные виды формования волокон и сложная математическая модель элонгационного течения неизотермической струи, решение которой возможно численными методами. Отражено, что исследование физико-химических процессов на основе математических моделей целесообразно проводить методом математического моделирования, а также целесообразно осуществлять поиск упрощенных подходов, с помощью которых можно быстро выполнять расчеты с получением требуемых параметров, необходимых для изучения процессов. Кроме того, приведен метод приближенного расчета процессов тепло- и массопереноса с целью его использования при получении алгебраических расчетных соотношений для исследования физико-химических процессов формования волокон из растворов полимеров.

Во второй главе рассматривается моделирование процессов гель-формования волокон. Описаны физико-химические явления в технологическом процессе формования волокон, приведена сложная математическая модель процесса гель-формования «А», которая решается численными методами вследствие ее нелинейности. Две другие модели упрощают ее решение: в «Б» радиус струи является постоянной величиной $R = const$; «В» отличается от «А» и «Б» равенством коэффициентов температуропроводности и диффузии в растворе и геле. Но все они принципиально не позволяют исследовать процесс без использования численных методов решения.

В результате поиска упрощенных подходов получены алгебраические расчетные соотношения для исследования процесса гелеобразования из раствора полимера, имеющие аналитическое решение, вычисление их возможно без использования численных методов.

С целью их получения, введены следующие основные допущения о процессе гелеобразования:

- начальная температура раствора полимера и температура осадительной ванны равны, температура струи остается постоянной $T(r,t) = const$;
- равенство коэффициентов диффузии осадителя в прядильном растворе полимера и геле;
- коэффициент диффузии осадителя является постоянной величиной.

Толщина геля определяется из трансцендентного уравнения:

$$C(R(t),t) = C_{cr} = const, \quad (1)$$

где C – концентрация осадителя в растворе полимера; C_{cr} – концентрация осадителя в момент фазового перехода, определяется из фазовой диаграммы системы полимер-растворитель-осадитель при определенной температуре волокна. Уравнение (1) решается относительно $R = R(t)$ – координаты фронта гелеобразования. Текущая толщина зоны гелеобразования волокна определяется как разность между радиусом волокна и координатой фронта гелеобразования $R_g(t) = R_0(t) - R(t)$. Для трансформации уравнения (1) в алгебраическое уравнение и дальнейшего анализа зависимости $R_g(t)$, использован метод анализа решений параболического уравнения переноса [1], основанный на использовании приближенного решения при малых и больших временах для конкретного процесса переноса. Этот метод предполагает

разделение времени полного гелеобразования t_g на два интервала. Точкой раздела является значение числа Фурье $Fo_1 = Dt_1/R_0^2 = 0,081$, соответствующее времени начала изменения концентрации на 1% от начальной в центре цилиндра точки, максимально удаленной от поверхности нити, через которую проникает осадитель.

Действительно, для величины коэффициента диффузии осадителя D значение Fo_1 соответствует времени $t_1 = 2,84$ с, при котором концентрация в центре волокна достигнет 1%.

Тогда на первом полуинтервале при $t < t_1$:

$$C(r,t) = C_g + (C_0 - C_g) \operatorname{erf}[(R_0 - r)/(2(Dt)^{0,5})], \quad (2)$$

где $r = R_0$ при $t = 0$; erf – функция ошибок Гаусса; C_0 – начальная концентрация осадителя в растворе полимера; C_g – концентрация осадителя в осадительной ванне.

На втором полуинтервале при $t > t_1$ приближенное решение имеет вид:

$$C(r,t) = C_g + (C_0 - C_g)[1 - (r/R_0)^{1,51}] \exp[-5,79(Fo - Fo_1)]. \quad (3)$$

Соотношения (2) и (3) при их подстановке в уравнение (1) при условии $C(r,t) = C_{cr}$ на границе гель – раствор позволяют получить выражения для толщины зоны гелеобразования волокна в явном виде, как функцию времени для определенного значения критической концентрации C_{cr} .

Из соотношений (2) и (3) следует:

$$R_g(t) = (Dt[\operatorname{erf}^{-1}(\theta)])^{1/2}, \text{ при } 0 < t < t_1, \quad (4)$$

$$R_g(t) = R_0(1 - [1 - \theta \exp(5,79(Fo - Fo_1))]^{1/1,51}), \text{ при } t_g > t > t_1, \quad (5)$$

где erf^{-1} – обратная функция erf ; безразмерная относительная концентрация $\theta = (C - C_g)/(C_0 - C_g)$; $Fo(t) = Dt/R_0^2$.

Важным параметром для исследования явления гелеобразования, оказывающим влияние на качество получаемых волокон, является скорость образования геля $V_g = dR_g(t)/dt$.

Скорость протекания гелеобразования обуславливает дисперсность и степень однородности волокна по сечению, поэтому представление о кинетике развития процесса позволяет прогнозировать макро- и микроструктуру.

Для получения расчетных соотношений проведем дифференцирование соотношений (4) и (5), в результате получим:

$$V_g = 1/2(D/(t \operatorname{erf}^{-1}(\theta)))^{1/2}, \text{ при } 0 < t < t_1, \quad (6)$$

$$V_g = 5,79 D \theta R_0^{-1} \exp(5,79(Fo - Fo_1)) [1 - \theta \exp(5,79(Fo - Fo_1))]^{[(1-1,51)/1,51]}, \text{ при } t_g > t > t_1. \quad (7)$$

Для анализа уравнений (2) – (5) проведено сравнение результатов расчета и экспериментальных данных [2] для системы ПАН-водно-роданидный раствор (зависимости толщины зоны гелеобразования волокна R_g от времени при различных радиусах фильеры). Эксперимент проводился при следующих значениях параметров процесса формования: радиусах нити $R_0 = 0,07; 0,15$

и 0,105 мм (в изотермических условиях, начальная температура равна температуре осадителя в ванне $T_0 = T_s = 11^\circ\text{C}$); концентрации осадителя (воды) в ванне $C_s = 90\%$ и начальной концентрации в растворе полимера $C_0 = 42,7\%$; критическая концентрация при значении T_0 взята из фазовой диаграммы ПАН-водно-роданидный раствор [3,4] $C_{cr} = 55\%$.

Для радиуса нити $R_0 = 0,105$ мм численно подобрано значение коэффициента диффузии $D = 2,2 \cdot 10^{-10}$ м²/с, при соотношении $D_0 = D_1/3$. Данное значение обеспечивает хорошее совпадение экспериментального и расчетного времени полного гелеобразования $t_g = 6,7$ с. Результаты расчетов приведены на рис. 1. Отмечается качественное совпадение кривых, имеющих S-образный вид, а также хорошее совпадение по изменению толщины зоны гелеобразования волокна $R_g(t)$ во времени при $R_0 = 0,105$ мм.

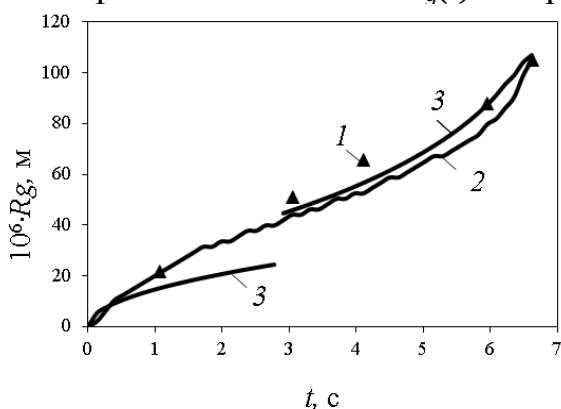


Рис. 1. Зависимость толщины зоны гелеобразования волокна R_g от времени t : 1 – (▲) экспериментальные данные, 2 – расчет по модели «А», 3 – расчет по формулам (4), (5)

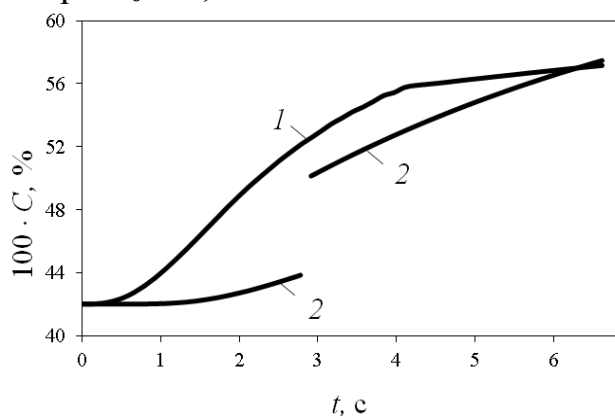


Рис. 2. Зависимость распределения концентрации осадителя в волокне $C(R_0/2, t)$ от времени t на половине радиуса волокна $r = R_0/2$: 1 – расчет по модели «А»; 2 – расчет по формулам (2), (3)

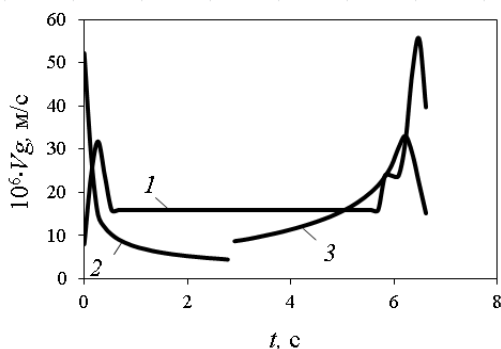


Рис. 3. Зависимость скорости образования геля V_g от времени t : 1 – расчет по модели «А»; 2,3 – расчет по формулам (6), (7)

Для оценки соотношений (4), (5) проведен сравнительный расчет зависимости концентрации осадителя $C(R_0/2, t)$ в волокне при гелеобразовании от времени t в точке $r = R_0/2$, равной половине радиуса волокна по модели «А» и по формулам (4), (5) (рис. 2). Можно констатировать хорошее качественное и

удовлетворительное количественное совпадение данных для этих двух кривых концентрации осадителя.

Критическая точка, где производная не существует, – излом на графике кривой 1 концентрации $C(R_0/2, t)$ на рис. 2 при $t = 4,2$ с, отражает то обстоятельство, что в этой точке $r = R_0/2$ в этот момент времени находится фронт образования геля. Эта точка обусловлена разрывом градиентов концентрации и сохранением потоков массы на границе раствор-гель.

Для анализа и оценки результатов вычислительного эксперимента проведено сравнение результатов с экспериментальными данными и результатами расчетов по модели «А», которая представляет собой замкнутую систему уравнений, описывающую элонгационное течение неизотермической струи при гелеобразовании на основе фазовой диаграммы и решается численными методами. Вычислительный эксперимент проводился при тех же значениях параметров процесса формования.

Результаты расчета по формулам (4), (5) приведены на рис. 1. Они хорошо согласуются с результатами решения по модели «А» при $t > t_1$ и удовлетворительно при $t < t_1$. Обе расчетные кривые качественно совпадают с функцией $R_g(t)$ из экспериментальных данных. Поэтому позволяют качественно объяснить ее S-образный вид. Отмечается хорошее совпадение рассчитанного и экспериментального времени полного гелеобразования $t_g = 6,7$ и 6,4 с соответственно.

Результаты исследований по формулам (6) и (7) удовлетворительно согласуются с результатами решения по модели «А» при $t > t_1$. На участке от 0,5 до 5,5 с скорость гелеобразования V_g почти постоянная, такой режим может обусловить получение однородной структуры волокна.

Учитывая, что зависимости скорости гелеобразования от времени в научной литературе представлены мало, следовательно, актуальность и практическая значимость проведенных исследований заключаются в том, что полученные расчетные соотношения позволяют оценить кинетику процесса и прогнозировать макро- и микроструктуру волокон.

Таким образом, расчетные соотношения (2) – (5) можно использовать для исследования процесса гелеобразования при формовании химических волокон из растворов полимеров «мокрым» методом.

В третьей главе проведено исследование времени полного гелеобразования t_g , на основе количественных зависимостей между условиями технологических процессов и характеристиками гелеобразования, которые в значительной степени определяют структуру волокна и соответственно свойства получаемого материала. Исследованы зависимости времени полного гелеобразования t_g от следующих физико-химических параметров процесса: концентрации осадителя в ванне C_g ; концентрации осадителя в растворе полимера C_0 ; температуры раствора в ванне T_0 ; радиуса струйки раствора полимера R_0 , проведено сопоставление полученных результатов с данными расчетов по модели «А».

Изучение явления гелеобразования методом математического моделирования проводилось со следующими основными допущениями о процессе гелеобразования:

- начальная температура раствора полимера и температура осадительной ванны равны, температура струи остается постоянной $T(r,t) = \text{const}$;
- равенство коэффициентов диффузии осадителя в прядильном растворе полимера и геле.

Так как полное гелеобразование по всему радиусу волокна завершится на втором полуинтервале при $t > t_L$, то он соответственно и рассматривался (соотношения (3), (5)). Тогда, безразмерная относительная критическая концентрация, при которой происходит гелеобразование:

$$\theta_{cr} = (C_{cr} - C_g)/(C_0 - C_g) \quad (8)$$

Для оценки времени гелеобразования использована формула:

$$t_g \approx f(C_g, C_0) R_0^2 / D. \quad (9)$$

Учитывая, что θ_{cr} изменяется в пределах от 1 до 0, $\ln(\theta_{cr}) \leq 0$. Поэтому выражение (9) можно представить, как сумму в виде:

$$t_g = R_0^2 Fo_1 / D - R_0^2 \ln(\theta_{cr}) / 5,79 / D = R_0^2 (Fo_1 - \ln(\theta_{cr}) / 5,79) / D. \quad (10)$$

В соотношении (10) первое слагаемое – это время, необходимое для изменения концентрации осадителя в центре струи относительно начальной примерно на 1%. Второе слагаемое – длительность изменения концентрации осадителя от начальной до необходимой для гелеобразования при данной температуре.

Исследование для системы ПАН-водно-роданидный раствор проводилось при следующих значениях параметров процесса формования: начальном радиусе волокна $R_0 = 0,105$ мм (в изотермических условиях, когда начальная температура T_0 равна температуре осадителя в ванне $T_0 = T_S = 11^\circ\text{C}$); концентрации осадителя (воды) в ванне $C_S = 90\%$ и начальной концентрации в растворе полимера $C_0 = 42,7\%$. Критическая концентрация при значении T_0 взята из фазовой диаграммы [3,4] $C_{cr} = 55\%$, значение коэффициента диффузии осадителя в волокно $D = 2,2 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Тогда $\theta_{cr} = 0,75 \gg 0,1$.

С целью проведения исследования времени полного гелеобразования для системы ПАН-водно-роданидный раствор по соотношению (10) для представленных выше исходных параметров процесса начальный радиус волокна R_0 варьировали от 0,05 до 0,11 мм, концентрацию осадителя в ванне C_S варьировали от 85 до 100%, начальную концентрацию в растворе полимера C_0 варьировали от 30 до 65% (изотермические условия $T_0 = T_S = +11^\circ\text{C}$).

С целью анализа и оценки зависимости $t_g(T_S)$ использовалось соотношение:

$$D = (2,2 + 0,0475 T_S) 10^{-10}. \quad (11)$$

В ходе исследования температура осадителя в ванне T_S варьировалась от $+5$ до $+50^{\circ}\text{C}$. Математическое моделирование проводилось при изменении одного исследуемого параметра и при постоянных значениях остальных.

Для гелеобразования в системе полиакрилонитрил (ПАН) – диметилформамид (ДМФ) – вода, при начальных концентрациях раствора ПАН – 20% + ДМФ – 80% и осадительной ванны ДМФ – 80% + вода – 20%, приняты следующие значения параметров процесса: $R_0 = 0,05$ мм при $t = 0$; $T_0 = 50^{\circ}\text{C}$; $T_S = -10^{\circ}\text{C}$. В эти параметры внесены следующие незначительные изменения, вызванные условием изотермичности, т.е. приняты условия, что начальная температура раствора равна температуре ванны $T_0 = T_S = -10^{\circ}\text{C}$, при которой концентрация, соответствующая гелеобразованию полимера по фазовой диаграмме при заданной температуре, равна $C_{cr} = 2\%$.

Выбор начальной температуры раствора условен и обусловлен тем, что в рассмотренном численном примере были выбраны температуры $T_0 = 50^{\circ}\text{C}$; $T_S = -10^{\circ}\text{C}$, но раствор остывал до температуры ванны за 25% от времени полного гелеобразования. Поэтому 75% времени гелеобразование проходило при температуре $T_S = -10^{\circ}\text{C}$. Полагая, что значение коэффициента диффузии осадителя в волокно, усредненное по температуре и времени, равно $D = 2,08 \cdot 10^{-10}$ м²/с, получим $\theta_{cr} = 0,9 \gg 0,1$.

Для раствора ПАН-ДМФ начальный радиус волокна R_0 варьировался от 0,05 до 0,11 мм, концентрация осадителя в ванне C_S варьировалась от 3 до 50%, начальная концентрация осадителя в растворе полимера C_0 варьировалась от 0 до 1,8% (изотермические условия $T_0 = T_S = -10^{\circ}\text{C}$).

Температура осадителя в ванне T_S , рассчитывалась по соотношению (11) с вариацией от -10 до $+24^{\circ}\text{C}$.

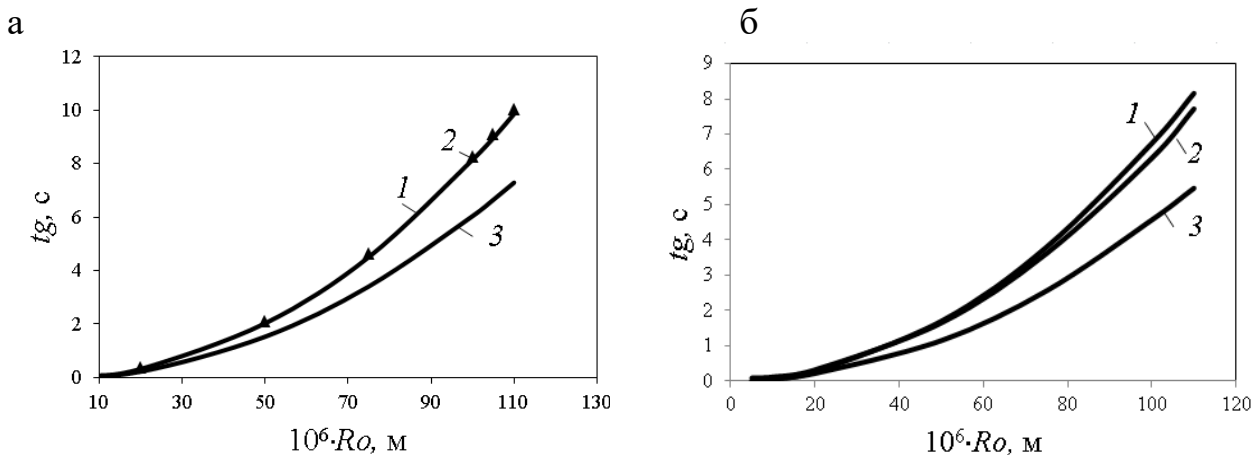


Рис. 4. Зависимость времени полного гелеобразования t_g от начального радиуса волокна R_0 : а) ПАН-водно-роданидный раствор: 1 – расчет по модели «А»; 2, $\blacktriangle$ – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,131$; 3 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,081$ б) раствор ПАН-ДМФ: 1 – расчет по модели «А»; 2 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,123$; 3 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,081$

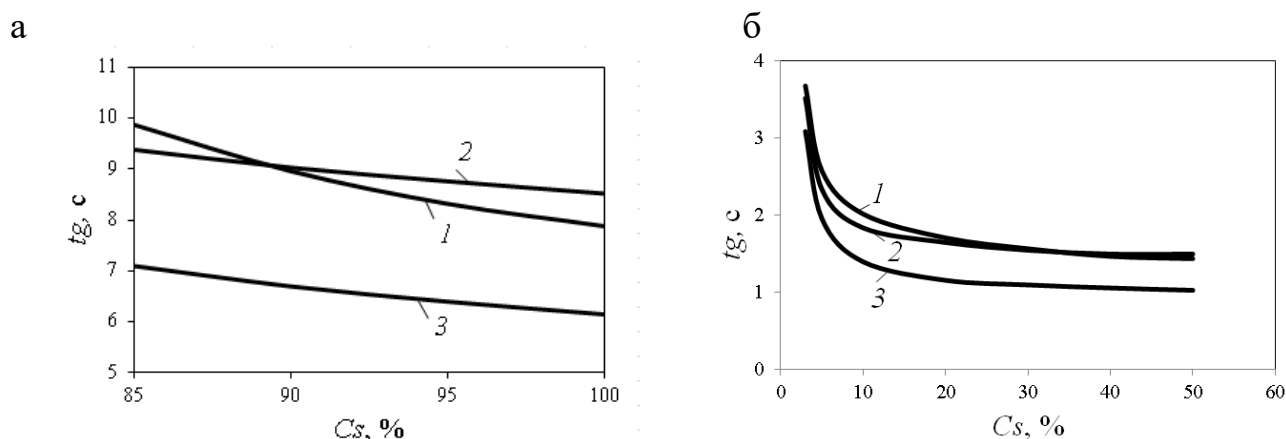


Рис. 5. Зависимость времени полного гелеобразования t_g от концентрации осадителя в ванне C_s : а) ПАН-водно-роданидный раствор: 1 – расчет по модели «А»; 2 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,131$; 3 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,081$ б) раствор ПАН-ДМФ: 1 – расчет по модели «А»; 2 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,123$; 3 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,081$

Для проведения расчетов было выбрано начальное значение числа Фурье $Fo_1 = 0,081$. Указанный выбор обусловлен тем, что при $Fo_1 < 0,081$ время считается малым для процесса массопереноса. В процессе моделирования с целью приближения результатов расчетов по соотношению (10) к расчетам по модели «А», эмпирически проведен подбор коэффициентов, а именно, числа Фурье, которое было увеличено: для системы ПАН-водно-роданидный раствор $Fo_1 = 0,131$; для системы ПАН-ДМФ $Fo_1 = 0,123$.

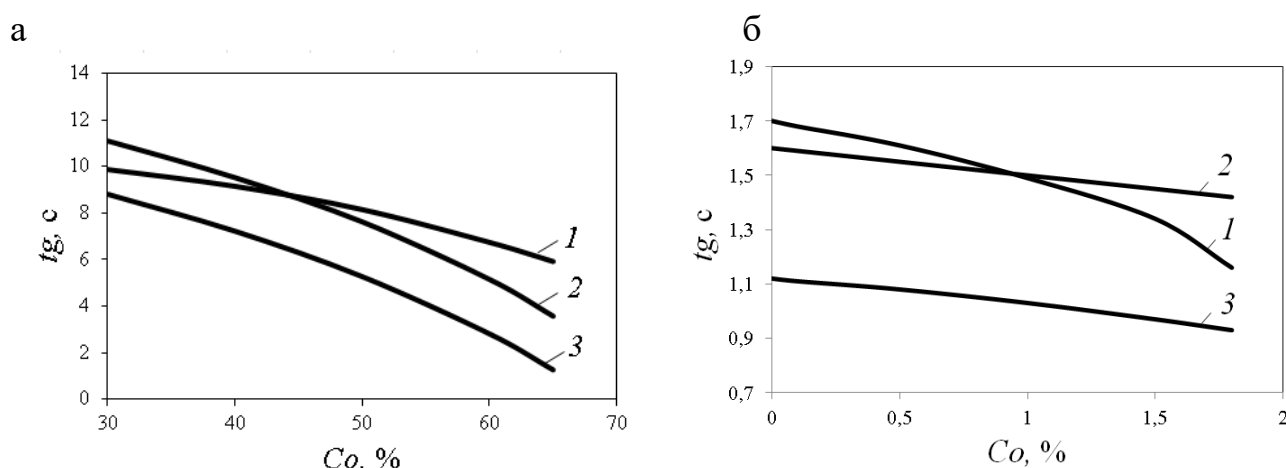


Рис. 6. Зависимость времени полного гелеобразования t_g от начальной концентрации в растворе полимера C_0 : а) ПАН-водно-роданидный раствор: 1 – расчет по модели «А»; 2 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,131$; 3 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,081$ б) раствор ПАН-ДМФ: 1 – расчет по модели «А»; 2 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,123$; 3 – расчет по соотношению (10) при $Fo_1 = 0,081$

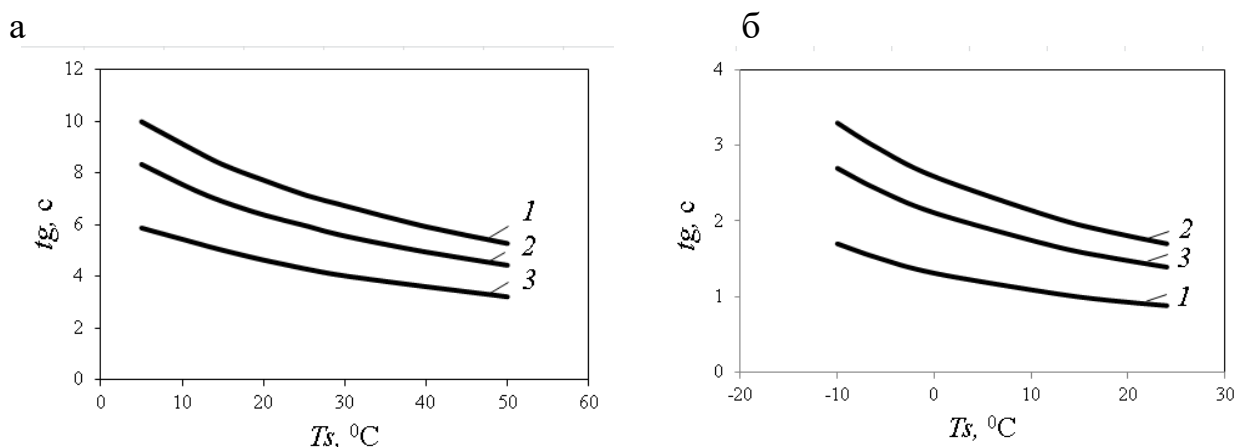


Рис. 7. Зависимость времени полного гелеобразования t_g от температуры в осадительной ванне T_s : а) ПАН-водно-роданидный раствор: 1 – расчет по модели «А»; 2 – расчет по соотношениям (30) и (31) при $Fo_1 = 0,131$; 3 – расчет по соотношениям (10) и (11) при $Fo_1 = 0,081$ б) раствор ПАН-ДМФ: 1 – расчет по модели «А»; 2 – расчет по соотношениям (10) и (11) при $Fo_1 = 0,123$; 3 – расчет по соотношениям (10) и (11) при $Fo_1 = 0,081$.

Математическим моделированием получены зависимости времени полного гелеобразования t_g от начального радиуса волокна R_0 , концентрации осадителя в ванне C_s , начальной концентрации в растворе полимера C_0 , температуры в осадительной ванне T_s и приведены на рис. 4-7. Получено хорошее совпадение результатов для обеих исследуемых систем: для алгебраических расчетных соотношений (10) – (11) и модели «А», что свидетельствует об их качественной и количественной относительной эквивалентности.

Анализ полученных результатов показывает, что время полного гелеобразования t_g пропорционально квадрату радиуса волокна R_0 и обратно пропорционально трем другим исходным параметрам C_s , C_0 , T_s , согласно соотношениям (10), (11). Согласованность расчетов по соотношению (10) с расчетами по модели «А», решаемой численными методами, показывает возможность применения соотношений (10) и (11) для исследования количественных зависимостей между условиями технологических процессов и характеристиками гелеобразования, которые в значительной степени определяют структуру волокна и, соответственно, свойства получаемого материала.

В четвертой главе рассматривается процесс элонгационного течения тонких струй расплава полимера при формировании химических волокон. Описан сам процесс формирования из расплава и физико-химические процессы при этом, выбраны изучаемые параметры, определен подход к управлению процессом на основе вариаций, выявленных в ходе вычислительных экспериментов, наиболее влияющих на изучаемое явление – кратности вытяжки K и массового расхода расплава G .

Система уравнений для расчета кинематических и тепловых параметров волокон:

$$u(x) = v(x)/v_f = \{1 + (K^\delta - 1)\exp(-Bx)\}^{-\varepsilon}, \quad (12)$$

$$\Theta = (T - T^*)/(T_0 - T^*) = K^{\delta/\beta} \{\exp(Bx) + K^\delta - 1\}^{-1/\beta}, \quad (13)$$

$$dw(x)/dx = \varepsilon(K^\delta - 1)(\delta + 1)^{(\varepsilon + 1)} \exp(-Bx) [1 + (K^\delta - 1)\exp(-Bx)]^{-(\varepsilon + 1)}, \quad (14)$$

$$\delta = \gamma/2, \quad (15)$$

$$\varepsilon = 1/\delta, \quad (16)$$

$$A = \pi\lambda_0 a_n \beta (2/v_0)^\gamma [Gv_0/(\pi\rho)]^\delta / (GH); B = A K^\delta, \quad (17)$$

$$w(x) = u(x)/\max[du/dx], \quad (18)$$

$$\max[du/dx] = B\beta K^{\delta+1} (1 + \delta)^{-(\varepsilon+1)}, \quad (19)$$

где x – координата в направлении движения, м; $v(x)$ – продольная скорость, м/с; $K = v_f/v_0$ – кратность вытяжки; v_f, v_0 – конечная и начальная скорость волокна, м/с; ρ – плотность расплава полимера, кг/м³; ν_0 – кинематическая вязкость среды, Па·с; $V'(x) = dv/dx$ – градиент скорости, с⁻¹; $G = \rho v S$ – массовый расход расплава, м³/с; S – площадь сечения волокна, м²; H – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); λ_0 – теплопроводность среды, Вт/(м·К); T^* – температура затвердевания, К; a_n, γ – константы, связывающие коэффициент теплоотдачи волокна α со скоростью соотношением $Nu = a_n Re^\gamma$.

Из математической модели процесса формирования химических волокон (12) – (19) определяется зависимость выбранных для исследования кинематических и тепловых параметров волокна из расплава полимера в зависимости от выбора условий технологического процесса и тем самым определяется подход к управлению.

Определены зависимости пути формирования ΔX , координаты по пути формирования, соответствующей максимуму градиента продольной скорости X_{max} , изменения относительной температуры $1 - \theta$, максимального значения градиента продольной скорости V'_{max} от: значения параметра γ , от кратности вытяжки K , от объемного расхода G , от начальной температуры T_0 .

Для проведения эксперимента над расплавом полипропилена с исходными данными производилась вариация параметра γ в интервале $0,3 \div 0,4$. Кратность вытяжки K варьировали в пределах $10 \div 1000$; массовый расход G от $0,8 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-5}$ м³/с; начальную температуру T_0 от 500 до 700 К.

Результаты вычислительного эксперимента приведены на рис. 8-11.

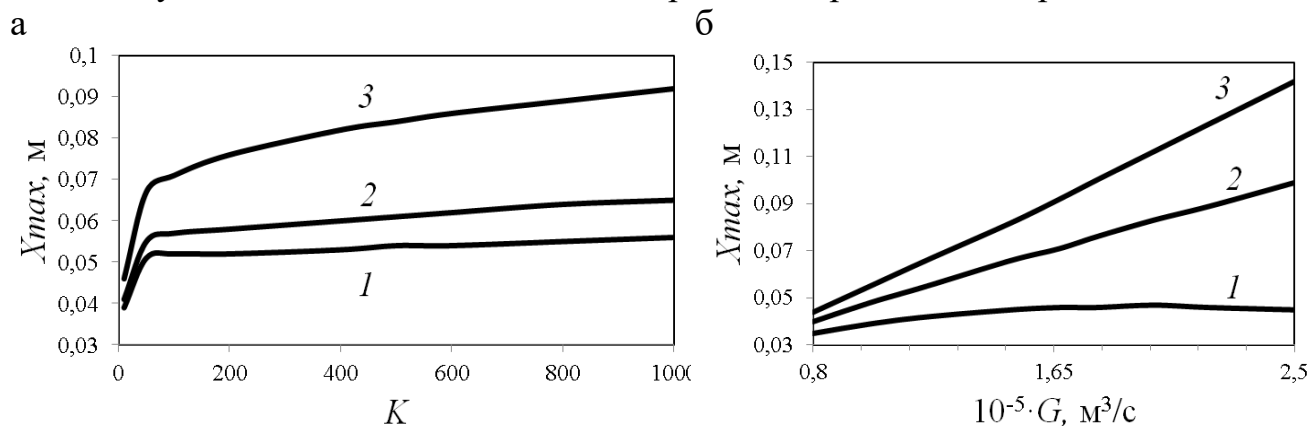


Рис. 8. Зависимость координаты по пути формирования соответствующей максимуму градиента продольной скорости: а – от кратности вытяжки K при $\gamma = 0,4$ (1), $0,37$ (2) и $0,3$ (3); б – от массового расхода расплава G при $K = 10$ (1), 100 (2) и 1000 (3)

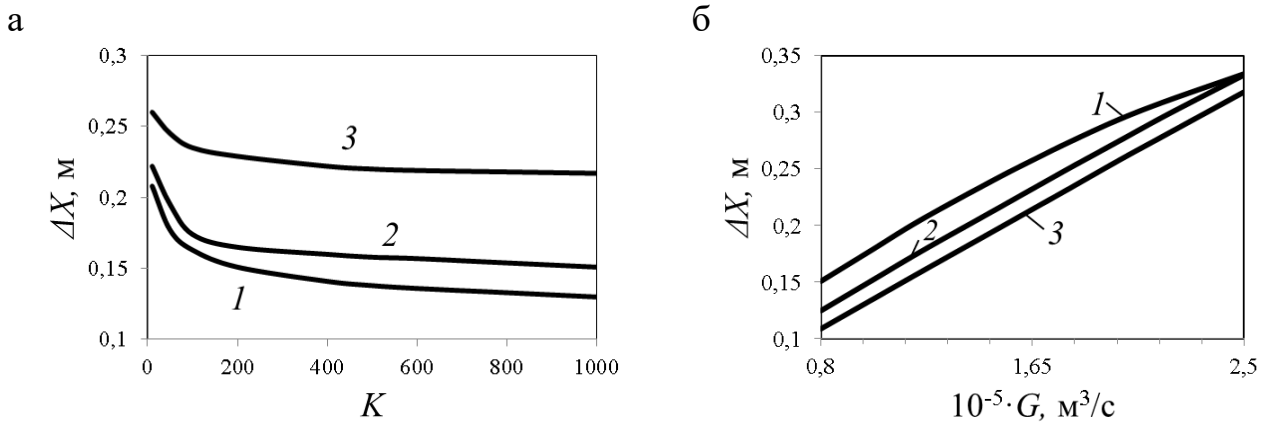


Рис. 9. Зависимость пути формирования: *а* – от кратности вытяжки K при $\gamma = 0,4$ (1), 0,37 (2) и 0,3 (3); *б* – от массового расхода расплава G при $K = 10$ (1), 100 (2) и 1000 (3)

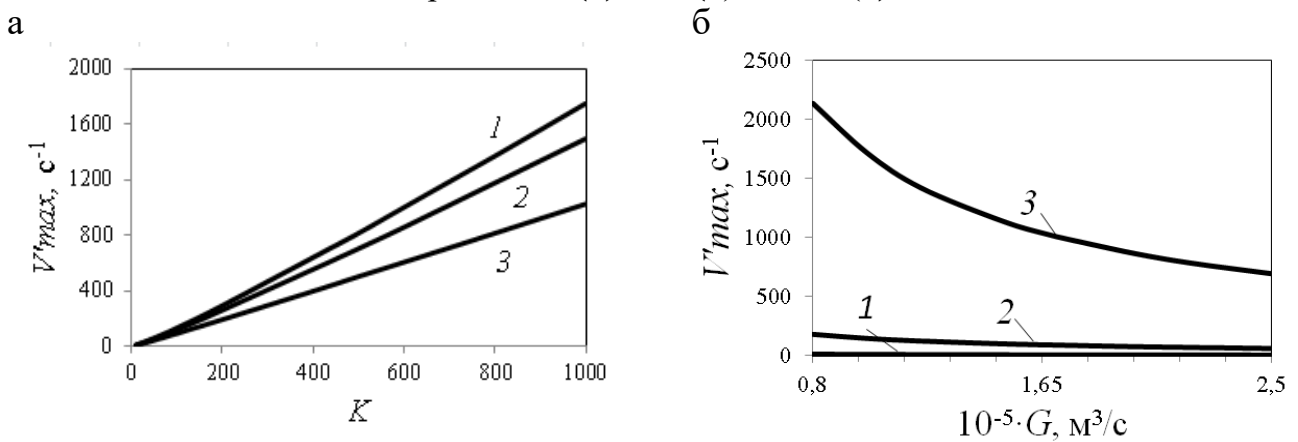


Рис. 10. Зависимость максимального значения градиента продольной скорости: *а* – от кратности вытяжки K при $\gamma = 0,4$ (1), 0,37 (2) и 0,3 (3); *б* – от массового расхода расплава G при $K = 10$ (1), 100 (2) и 1000 (3)

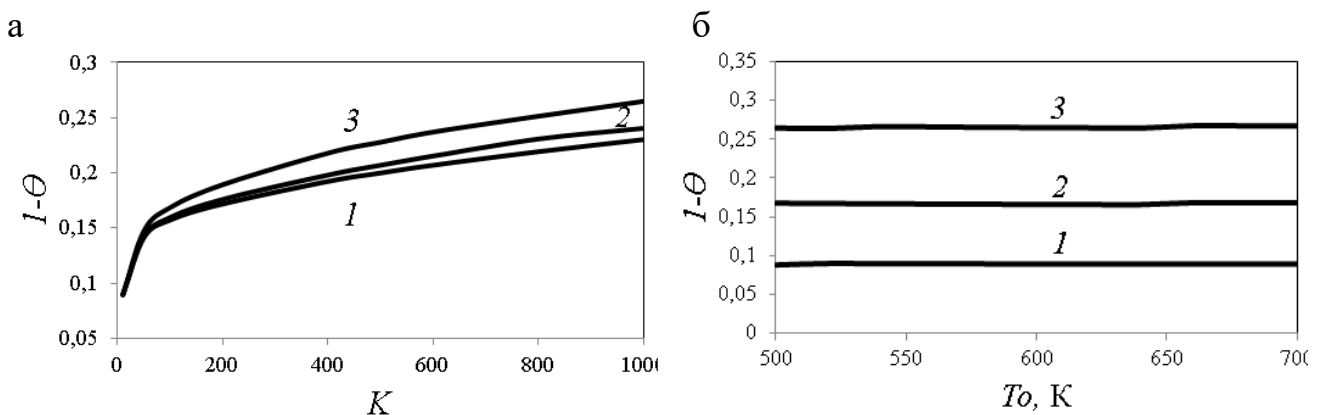


Рис. 11. Зависимость изменения относительной температуры: *а* – от кратности вытяжки K при $\gamma = 0,4$ (1), 0,37 (2) и 0,3 (3); *б* – от начальной температуры T_0 при $K = 10$ (1), 100 (2) и 1000 (3)

Зависимости приращения характеристик волокна от изменения параметров технологического процесса $\Delta Y/\Delta P$ определяют коэффициенты чувствительности управляемой величины от управляющего воздействия и, соответственно, их эффективность. Для иллюстрации этого утверждения, полученные зависимости $X_{\max}(K)$, $\Delta X(K)$, $1-\theta(K)$ показывают, что их изменения

от кратности вытяжки диапазоне $K = 10...100$ значительно эффективнее, чем при кратности вытяжки $K > 200$.

В ходе проведения вычислительного эксперимента выявлено, что наиболее существенное влияние на процесс элонгационного течения тонких струй расплава полимера при формировании химических волокон оказывают, а соответственно могут быть управляющими величинами, кратность вытяжки K и массовый расход расплава G .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Полученные результаты исследования элонгационного течения тонких струй растворов и расплавов полимеров в настоящей работе позволяют понять, как те или иные выбранные физико-химические параметры влияют на процесс.

Полученные алгебраические расчетные соотношения обеспечивают приемлемую скорость расчетов при компромиссном выборе уровня детализации изучаемой системы с учетом сделанных допущений.

В результате выполненных исследований решены все поставленные актуальные научно-практические задачи:

1. Получены алгебраические уравнения, описывающие фазовое разделение в струе раствора полимера. Вычисление по ним толщины зоны гелеобразования, скорости гелеобразования, времени полного гелеобразования возможно без применения численных методов. Они хорошо описывают изучаемое явление с учетом сделанных допущений.

2. Проведено исследование явления гелеобразования на основе следующих физико-химических параметров: толщина зоны гелеобразования, скорость образования геля, время полного гелеобразования, концентрация осадителя в ванне, концентрация осадителя в растворе полимера, температура раствора в ванне, радиус струйки раствора полимера. Согласно расчетам, на участке от 0,5 до 5,5 с скорость гелеобразования V_g почти постоянная, такой режим может обусловить получение однородной структуры волокна.

3. Полученные зависимости качественно и количественно относительно эквивалентны экспериментальным данным и модели «А», соответственно позволяют изучать явление гелеобразования.

Отмечается хорошее совпадение рассчитанного и экспериментального времени полного гелеобразования $t_g = 6,7$ и $6,4$ с соответственно. Кроме того, результаты расчетов хорошо согласуются с результатами решения по модели «А» при $t > t_l$ и удовлетворительно при $t < t_l$.

4. Математическим моделированием исследован процесс элонгационного течения тонких струй расплава при формировании химических волокон на основе следующих параметров: путь формирования, максимальное значение градиента продольной скорости, соответствующая ему координата по пути формирования, изменение относительной температуры, кратность вытяжки, массовый расход расплава, начальная температура.

Длина зоны формования, координата, соответствующая максимальному значению градиента продольной скорости, и относительная температура существенно зависят от кратности вытяжки в диапазоне K от 10 до 100.

5. Определен подход к управлению процессом элонгационного течения тонких струй расплава при формировании химических волокон, путем вариации кратности вытяжки K и массового расхода расплава G , как наиболее влияющих на процесс.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах, входящих в перечень ВАК РФ и приравненных к ним:

1. **Кольцов И.В.** Аналитическая оценка параметров гелеобразования в процессе формования химических волокон из раствора полимера // Химические волокна. 2022. – № 6. – С.24-28. (Kol'tsov I.V. Analytical estimate of gelation parameters for spinning chemical fibers from a polymer solution / A.L. Kalabin, I.V. Kol'tsov // Fibre Chemistry. – 2023. – Vol. 54 – P. 354-358).

2. **Кольцов И.В.** Аналитическая оценка зависимости времени полного гелеобразования от параметров формования волокон мокрым способом / А.Л. Калабин, И.В. Кольцов // Химические волокна. – 2023. – № 5 – С. 8-12. (Koltsov I.V. Analytical determination of dependence of full gel formation time on parameters of fiber making by wet method / A.L. Kalabin, I.V. Kol'tsov // Fibre Chemistry. – 2024. – Vol. 55 – P. 280-285).

3. **Кольцов И.В.** Подход к управлению кинематическими и тепловыми параметрами нитей при формировании из расплавов полимеров / А.Л. Калабин, И.В. Кольцов // Химические волокна. 2021. – № 6. – С.74-76. (Kol'tsov I.V. Approach to Control of Kinematic and Thermal Parameters of Threads During Spinning from Polymer Melts / A.L. Kalabin, I.V. Kol'tsov // Fibre Chemistry. – 2022. – Vol. 53 – P. 443-445).

4. **Кольцов И.В.** Аналитический расчет параметров гелеобразования в прекурсор ПАН волокна / А.Л. Калабин, И.В. Кольцов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2022. – № 1. – С. 113-117.

5. **Кольцов И.В.** Аналитическая оценка толщины зоны гелеобразования и скорости образования геля из прядильного раствора полимера / И.В. Кольцов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2025. – № 2 (60). С. 13-19.

Научные статьи, опубликованные в других изданиях:

6. **Кольцов И.В.** Анализ и оценка основных кинематических и тепловых параметров нитей при формировании из расплавов полимеров / А.Л. Калабин, И.В. Кольцов // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ. – 2020. – Т. 6. – С. 52-55.

7. **Кольцов И.В.** Анализ и оценка влияния относительной температуры на процесс формования из расплавов полимеров / А.Л. Калабин, И.В. Кольцов // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ. – 2022. – № 4. – С. 70-73.

8. **Кольцов И.В.** Моделирование как метод управления параметрами химических волокон / И.В. Кольцов // Теоретические исследования и экспериментальные разработки студентов и аспирантов. Материалы Всероссийской (национальной) научно-практической конференции. – 2022. – С. 98-102.

9. **Кольцов И.В.** Анализ результатов вычислительного эксперимента при гель-формовании химических волокон / И.В. Кольцов // Современные технологии и инновации. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – 2023. – С. 180-183.

10. **Кольцов И.В.** Аналитическая оценка времени полного гелеобразования от параметров формования прекурсора ПАН волокна / А.Л. Калабин, И.В. Кольцов // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ. – 2023. – № 12. – С. 39-42.

11. **Кольцов И.В.** Анализ результатов моделирования гель-формования химических волокон / И.В. Кольцов // Направления развития российской науки: теоретические исследования и экспериментальные разработки студентов и аспирантов. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – 2024 – С. 116-121.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейник, А.И. Приближенный расчет процессов теплопроводности / А.И. Вейник. – М.: Л.: Госэнергоиздат. – 1959. – 184 с.

2. Межиров М.С. Новый метод исследования скорости гелеобразования при мокром формовании волокон // Хим. волокна. – 1971. – № 3. – С. 13-15.

3. Pakshver E.A., Kalabin A.L. Effect of Phase Diagram on Spinning of Chemical Fibers from Solution // Fibre Chem. (2017). January 2017. – V. 48. – Issue 5. – P. 371-374.

4. Пакшвер Э.А. О фазовых диаграммах тройных систем полиакрилонитрил-диметилформамид-вода и полиакрилонитрил-роданистый натрий-вода / Э.А. Пакшвер // XI Всесоюзная конф. по термодинамике органических соединений: тез. докл. – Горький: ГГУ, 1976. – С. 85-86.

Подписано в печать 09.10.2025. Формат 60 × 84 1/16.

Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ № 191.

Издательство Тверского государственного университета.

Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.

Тел.: (4822) 35-60-63.