



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 678.033

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE PORE FORMATION PROCESS IN GAS-FILLED POLYMERIC MATERIALS

Volodymyr I. Sytar, Ivan M. Kuzyayev, Kostyantyn M. Sukhyy, Oleh S. Kabat*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Received 20 December 2020; accepted 15 June 2021; available online 21 July 2021

Abstract

An analysis of experimental and theoretical studies of the process of pore formation in gas-filled polymeric materials has been carried out. Experimental studies by most authors have shown the dependences of the growth dynamics, morphology, and structure of bubbles in polymer melts, from which pores are formed in gas-filled polymer materials. It has been established that the process of bubble growth in polymer melts at a constant temperature proceeds almost indefinitely, which makes it possible to control the pore size in the resulting gas-filled polymer materials due to the time of their formation. It has been established that the size of bubbles in polymer melts increases with increasing temperature of melts, forming tools, and concentration of porophore and decreases with increasing pressure and melt viscosity. In theoretical studies, the main theories were reviewed to model and optimize the pore formation process in gas-filled polymer materials and to predict their properties, such as thermal conductivity and density. To analyze the behavior of bubbles in polymer melts (changes in the radius, bubble pressure), the optimal cylindrical coordinate system for this case was chosen. The Be Witte and Maxwell models were used to describe the process of pore formation in the gas-filled polymer materials. A mathematical model describing the dynamics of bubble growth in polymer melts for a two-layer system has been proposed.

Keywords: gas-filled polymeric materials; porophore; bubbles; technological processing; pressure; temperature; mathematical model.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПОРОУТВОРЕННЯ ПРИ ОДЕРЖАННІ ГАЗОНАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Володимир І. Ситар, Іван М. Кузяєв, Костянтин М. Сухий, Олег С. Кабат

ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

Антоація

Проведено огляд експериментальних та теоретичних досліджень процесів пороутворення в процесі одержання газонаповнених полімерних матеріалів. Експериментальні дослідження багатьох авторів показали залежності динаміки зростання, морфології та структури пухирів у розплавах полімерів, з яких утворюються пори в процесі створення газонаповнених матеріалів. Встановлено, що їх зростання у розплаві полімерів за постійної температури може тривати практично необмежено, що дозволяє ругулювати розміри пор за рахунок зміни часу їх створення. Визначено, що розміри пухирів у розплавах полімерів збільшуються за підвищення температури розплаву і форми, концентрації порофору та зменщується із збільшенням тиску й в'язкості розплаву. У теоретичних дослідженнях розглянуто основні теорії, що дозволяють моделювати й оптимізувати процеси утворення пор і структуру газонаповнених полімерних матеріалів, а також їх властивості, у тому числі, коефіцієнт теплопровідності й густину. Для аналізу поведінки газових пухирів, а саме, зміну радіусу пор і тиску всередині пухиря в якості оптимальної системи координат вибрали циліндричну, при цьому зв'язок між компонентами тензора напружень і компонентами тензора швидкостей деформацій (реологічні рівняння стану), залежно від реологічних властивостей матеріалів, описувався різними моделями (Де Вітта, Максвелла). Побудовано математичну модель динамічного поведіння газового пухиря в полімерній матриці для двошарової схеми з метою досягнення необхідних розмірів газових пухирів.

Ключові слова: газонаповнені полімерні матеріали; пороутворювачі; газовий пухир; тиск; температура; математична модель.

*Corresponding author: e-mail: Amber_UDHTU2@i.ua

© 2021 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/jchemtech.v29i2.222917

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СОЗДАНИИ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Владимир И. Сытар, Иван М. Кузьяев, Константин М. Сухой, Олег С. Кабат

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина, 8, м. Днепро, Украина

Аннотация

Проведен обзор экспериментальных и теоретических исследований процессов порообразования при получении газонаполненных полимерных материалов. Экспериментальные исследования большинства авторов показали зависимости динамики увеличения, морфологии и структуры пузырей в расплавах полимеров, из которых получают поры при создании газонаполненных материалов. Установлено, что их увеличение в расплаве полимеров при постоянной температуре может проходить практически неограниченно, что позволяет регулировать размеры пор за счет изменения времени их создания. Определено, что размеры пузырей в расплавах полимеров увеличиваются при повышении температуры расплава и формы, концентрации порофора и уменьшаются при увеличении давления и вязкости расплава. В теоретических исследованиях рассмотрены основные теории, которые позволяют моделировать и оптимизировать процессы создания пор и структуру газонаполненных полимерных материалов, а также их свойства, в том числе коэффициент теплопроводности и плотность. Для анализа поведения газовых пузырей, а именно изменения радиуса пор и давления внутри пузыря, в качестве оптимальной системы координат выбрали цилиндрическую, при этом связь между компонентами тензора напряжений и компонентами тензора скоростей деформации (реологические уравнения состояния), в зависимости от реологических свойств материалов описывали различными моделями (Де Витта, Максвелла). Построена математическая модель динамического поведения газового пузыря в полимерной матрице для двухслойной схемы с целью достижения необходимых размеров газовых пузырей.

Ключевые слова: газонаполненные полимерные материалы; порообразователь; газовый пузырь; давление; температура; математическая модель.

Вступ

Сучасний розвиток людства неможливий без використання полімерів та полімерних композиційних матеріалів на їх основі [1-3]. Суттєву частину загального їх виробництва займають газонаповнені полімерні матеріали, для одержання яких використовують два основних способи: хімічний і фізичний [4-8]. Хімічний полягає у тому, що газова фаза у розплаві полімеру утворюється за генерації газу за рахунок випаровування низькокиплячих речовин чи термічного розкладання порофорів, які входять у склад полімерної композиції, реакції полімеризації тощо. Газ, що утворюється, дає насичений, а потім перенасичений розчин і зрештою утворює нову фазу у вигляді індивідуальних пухирів. За застосування фізичного методу газ вводять у рідку фазу (розплав полімеру) шляхом його захоплення в процесі перемішування, тобто газова й полімерна фази існують із самого початку роздільно. Одна з основних задач у цьому напрямку – тонке керування процесом пороутворення з метою одержання пор заданої структури та концентрації. Уже кілька десятків років учені в цій галузі проводять експериментальні й теоретичні дослідження. Але загальної інформації стосовно цих досліджень, яка була б зібрана у одному джерелі, немає. Тому актуальним є створення загального

літературного огляду щодо експериментальних та теоретичних аспектів процесів пороутворення в процесі одержання газонаповнених полімерних матеріалів.

Основна частина

До одних з перших публікацій на цю тему, що носять системний підхід, варто віднести роботи С. Д. Хана й С. А. Вілламайзера [9; 10], які поставили та провели серію експериментів з візуалізації динамічного поведіння газових пухирів. Були досліджені кілька типів полімерних матриць, а саме: поліетилен високого тиску (АМОСО 48-460У2), полістирол (STYRON 678), і полікарбонат. Як ініціатор утворення пор (порофор) досліджувалися: натрію гідрокарбонат (NaHCO_3), що утворює газ CO_2 і пари води; гідразид (Celogen СВ), який утворює N_2 і 5-фенілтетразол (Expandex 5PT), що також генерує азот. Для NaHCO_3 температура розкладання становить 373–413 К, а для Celogen СВ – 460–473 К.

Встановлено, що поведінка пухирів відповідає певному критичному тиску. До того ж знайдено, що критичний тиск зменшується зі зростанням температури розплаву й збільшується зі зростанням концентрації пороутворювачів.

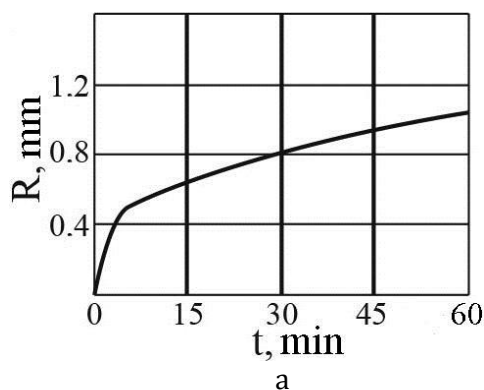
У роботі [10] проведено експерименти як для ізотермічного режиму, так і за наявності градієнта температури. На рис. 1 наведено

графіки зміни радіуса пухирів у залежності від температурних умов.

Наведені дані свідчать, що за підтримки сталої температури зростання розмірів пухиря може тривати практично необмежено.

Якщо ж відбувається затвердіння матеріалу, розмір пухиря інтенсивно змінюється в плинні до 50 с, після чого швидкість зростання радіуса сповільнюється й на протязі однієї хвилини динаміка росту припиняється.

Експерименти Хана й Вілламайзера дозволили зробити наступні висновки:



радіус зростає зі збільшенням температури розплаву, концентрації порофору, температури форми й дифузії; радіус зменшується зі збільшенням інжекційного тиску та в'язкості розплаву. Крім того, запропоновано наступний вираз для швидкості зміни радіуса у вигляді:

$$dR/dt = [\alpha \cdot R^{-1} + (\pi \cdot D \cdot t)^{-1}],$$

де R – радіус пухиря; t – час; D – коефіцієнт дифузії; α – коефіцієнт пропорційності.

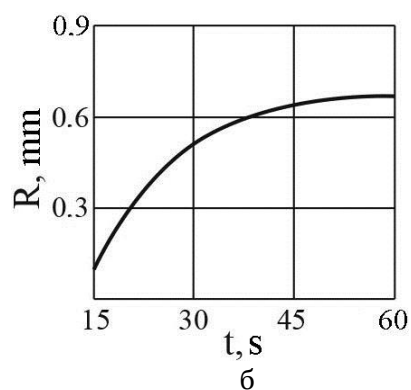


Fig. 1. Time dependences the radius of bubbles in melt of polystyrene by 0.1 w. p. NaHCO_3 (at injection pressure 4.137 MPa)

a – isothermal mode ($T = 493 \text{ K}$); б – non-isothermal mode ($T < 493 \text{ K}$)

Рис. 1. Залежності зростання радіуса пухиря у часі для полістиролу за 0.1 м. ч. NaHCO_3 з інжекційному тиску 4.137 МПа

а – ізотермічний режим ($T = 493 \text{ K}$); б – неізотермічний режим ($T < 493 \text{ K}$)

Подальше дослідження поведінки пухирів у конвергентних каналах знайшло своє продовження в роботі [11], де використовували канали з різними кутами (від 30° до 150°). У ролі досліджуваних матеріалів знову обрано STYRON 678 і NaHCO_3 . Основна увага приділялася аналізу динаміки пухирів уздовж осьової лінії каналу. Було визначено, що на початковій стадії руху спостерігається зростання розмірів пухиря. Надалі, після проходження певної ділянки, довжина якої залежить від ряду факторів (кута конвергентності α_k , об'ємної швидкості Q , процентного вмісту порофору C_p , температури T), відбувається зменшення розмірів пухиря, а в деяких випадках – його розрив.

Значна кількість експериментальних робіт з вивчення процесів пороутворення останнім

часом виконана китайськими вченими. Ними вивчається не тільки сама пориста структура, але й вплив росту пор на змішування та диспергування наноматеріалів у розплаві полімеру [12; 13].

На рис. 2 показано фотографії зрізків, отриманих за допомогою електронного мікроскопу для поліетилену високої густини. В ролі пороутворюючої речовини використаний азодикарбонамід, а в ролі наноматеріалів – CaCO_3 і гідроталсіт LDHs.

З наведених фотографій чітко видний вплив динамічного поведіння пухирів газу на процес диспергуючого змішування наночастинок (первісні розміри агломератів становлять 200–400 нм).

Одним із способів одержання заданої структури пор у полімерному композиті є вплив на нього ультразвукових вібрацій [14].



Fig. 2. Microphotographs the samples of gas-filled polyethylene
 a – filled by CaCO_3 (shear rate 2133.4 s^{-1} ; $T = 463 \text{ K}$);
 б – filled by LDHs (shear rate 1983.1 s^{-1} ; $T = 458 \text{ K}$)

Рис. 2. Мікрофотографії зрізків газонаповненого поліетилену
 а – з наповнювачем CaCO_3 (швидкість зрушення 2133.4 с^{-1} ; $T = 463 \text{ К}$);
 б – з наповнювачем LDHs (швидкість зрушення 1983.1 с^{-1} ; $T = 458 \text{ К}$)

Як показали результати теоретичних розрахунків й експериментальних досліджень, структура пористого матеріалу багато в чому залежить від тиску насичення

P_s . Зі збільшенням останнього кількість газових пухирів в одиниці об'єму зростає.

На рис. 3 і 4 показано фотографії комірчастої структури пінополіуретану за різних тисків насичення.

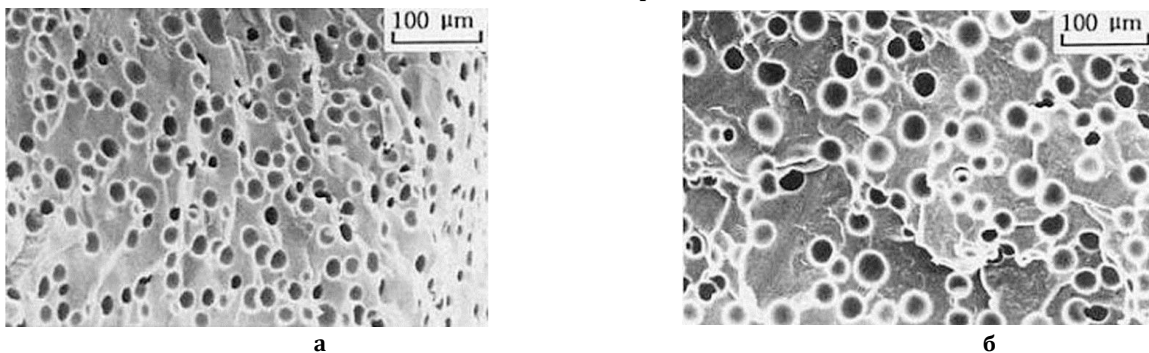


Fig. 3. Microphotographs the samples of gas-filled polyurethane ($P_s = 0.5 \text{ MPa}$)
 а – without ultrasound; б – with ultrasound

Рис. 3. Фотографії зразків газонаповненого поліуретану при $P_s = 0.5 \text{ МПа}$
 а – без впливу ультразвуку; б – під впливом ультразвуку

Як видно з наведених рисунків, за малих тисків насичення вплив ультразвуку призводить до збільшення розмірів газових пухирів, чого не можна сказати про проведення процесу за підвищених тисків. З рис. 4 видно, що вплив ультразвуку

призводить до зниження середніх розмірів пор. Останній факт можна пояснити тим, що в цьому випадку відсутня можливість злипання, а навпаки, наявні процеси диспергування.

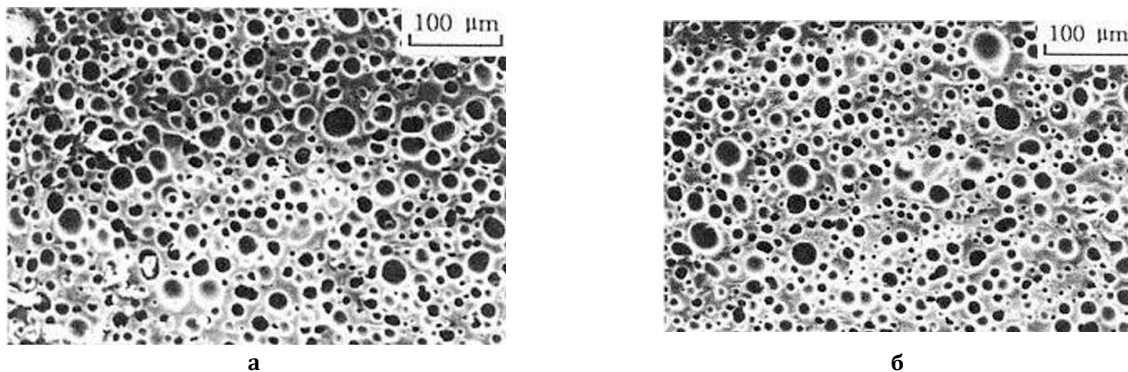


Fig. 4. Microphotographs the samples of gas-filled polyurethane ($P_s = 2 \text{ MPa}$)
 а – without ultrasound; б – with ultrasound

Рис. 4. Фотографії зразків газонаповненого поліуретану за $P_s = 2 \text{ МПа}$
 а – без впливу ультразвуку; б – під впливом ультразвуку

Серед останніх робіт, у яких розглядаються як подальша модернізація теоретичних основ пороутворення, так й експериментальні дослідження, можна виділити роботи [15–21].

Таким чином, до цього часу виконана значна кількість робіт, в яких досліджено динамічне поведіння газових пухирів у рідкому середовищі, хоча деякі моменти досить суперечливі. Крім того, ці дослідження не дають відповідь на одне з головних питань – про способи й ступінь регулювання розмірів пор у полімерному середовищі в процесі його затвердіння. Також слід відмітити, що на якість готових виробів із газонаповнених пластмас впливає спосіб одержання виробів (екструзія, лиття під тиском, пресування тощо).

У роботі [22] проведено дослідження з вивчення структури спінених поліолефінів у залежності від режимів екструзії, а саме:

температури розплаву, швидкості обертання черв'яка та швидкості витягнення екструдату. В якості спінюючого агенту використовували гідрокарбонат натрію та лимонну кислоту. На рис. 5 приведено SEM-фотографії зрізів екструдату із поліпропілену, отримані за різних температур.

Як виходить із рис. 5, значний вплив на характер зміни розмірів бульбашок в процесі одержання спінених полімерних матеріалів оказує температура розплаву. Чим вища температура, тим більший розмір бульбашки.

Якщо є необхідність в одержанні дрібнодисперсної структури, то треба вести процес за низьких температур. Крім того, варто також урахувати й інші параметри, у тому числі швидкість обертання черв'яка та швидкість витягнення екструдату, які у свою чергу, впливають на температуру.

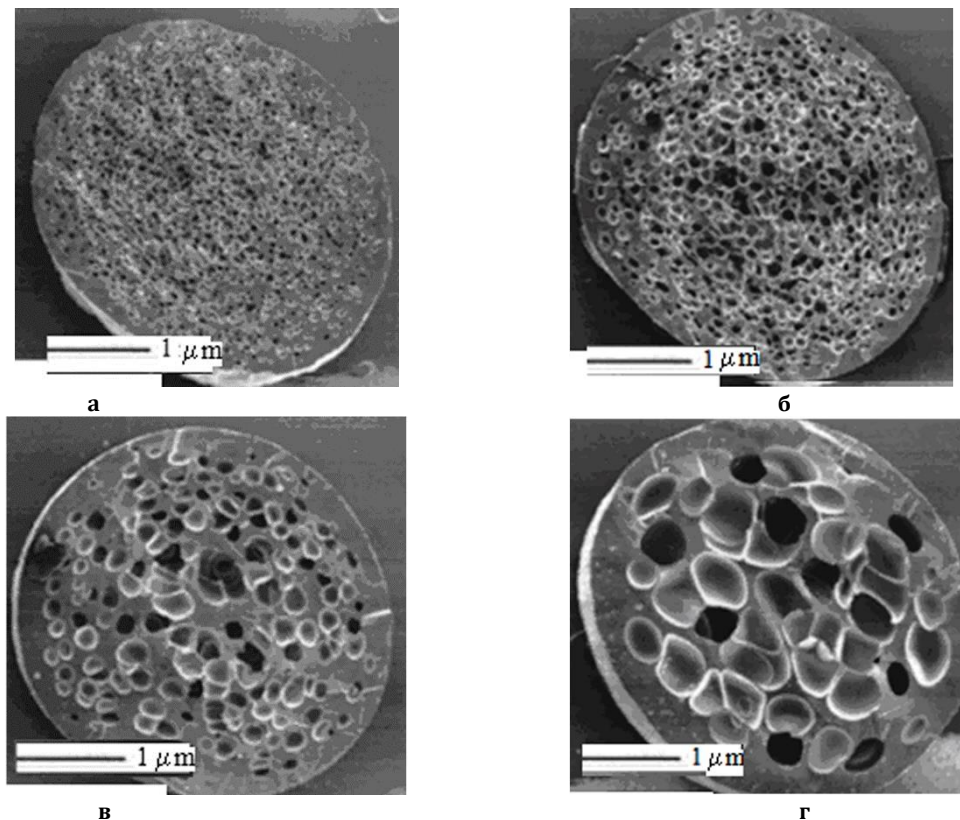


Fig. 5. SEM microphotographs the samples of gas-filled polypropylene (worm rotation speed – 50 tur./min; pulling speed – 290 cm/sec) obtained by the different temperature а – 453 К; б – 473 К; в – 493 К; г – 513 К

Рис. 5. SEM мікрофотографії зрізів отриманого екструдату з поліпропілену (швидкість обертання черв'яка – 50 об./хв; швидкість витягнення – 290 см/с) за різних температур а – 453 К; б – 473 К; в – 493 К; г – 513 К

Структура та якість спінених матеріалів залежить від багатьох факторів (природи спінюючого агенту, його концентрації тощо). Як видно з проведених досліджень у

роботі [23], розміри пор та їх морфологія залежать від вмісту пороутворюючого агенту у вихідній полімерній композиції. Так, на рис. 6 наведено SEM мікрофотографії поверхонь

спіненого поліетилентерефталату з вмістом порофору у вихідній композиції 0.3 і 0.5 %мас.

Як бачимо з мікрофотографій, різний вміст спінюючого агента у вихідній композиції значно впливає на структуру одержаного спіненого полімеру. Поверхня спіненого поліетилентерефталату зі вмістом порофору 0.3 %мас. у вихідній композиції

відрізняється значно меншими розмірами пор та їх кількістю у порівнянні з матеріалом, вміст порофору в якому 0.5 %мас.

Відомо, що структура впливає на властивості одержуваних виробів. Так, рівень фізико-механічних властивостей спіненого полімеру зі вмістом порофору 0.3 % мас. у вихідній композиції на 10–15 % перевершує матеріали зі вмістом 0.5 % мас.

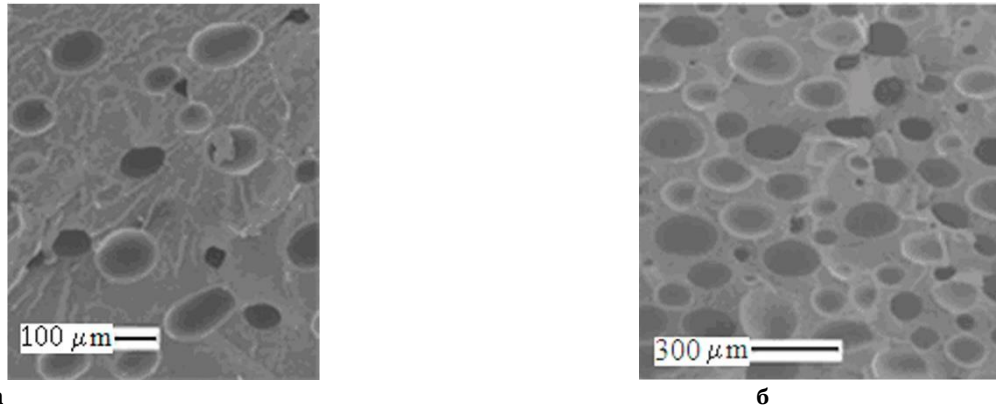


Fig. 6. SEM microphotographs the samples of gas-filled polyethyleneterephthalate with concentration of porophore CBA in original compositions
a – 0.3; б – 0.5 % wt.

Рис. 6. SEM мікрофотографії поверхонь спіненого поліетилентерефталату з вмістом порофору СВА у вихідній композиції
а – 0.3; б – 0.5 % мас.

У роботі [24] встановлено, що на структуру пор впливає також наявність дисперсного наповнювача в складі спіненого полімеру. На рис. 7 наведено SEM

мікрофотографії поверхні вихідного спіненого поліпропілену й наповненого 4 % мас. дисперсною глиною (С20А).

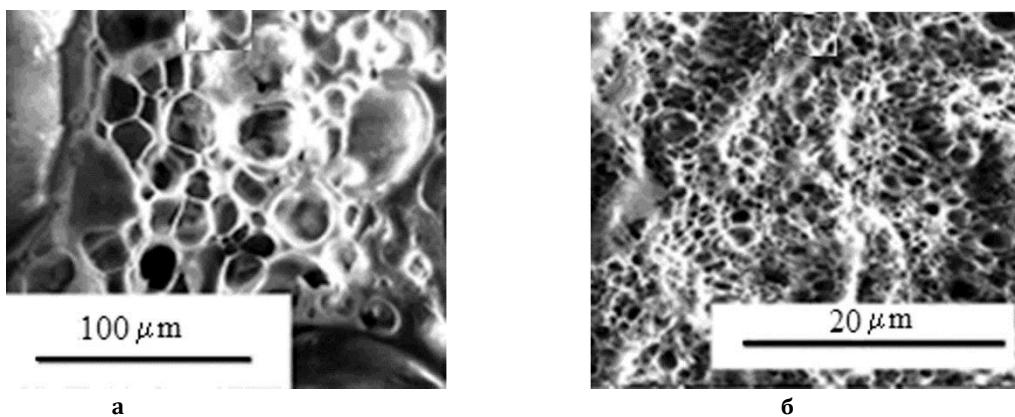


Fig. 7. SEM microphotographs the samples of (a) original polypropylene and (b) filled by 4 % of clay (C20A)
Рис. 7. SEM мікрофотографії зразків (а) вихідного спіненого поліпропілену та (б) наповненого 4 % мас. глини (С20А)

Згідно з мікрофотографіями, наданими на рис. 7, виходить, що пори спіненого полімеру, наповненого дисперсним наповнювачем, мають менші розміри й більш стабільну морфологію, ніж у ненаповненого полімеру. Це пояснюється тим, що частинки наповнювача виступають бар'єром, який не дозволяє газу вільно виходити з розплаву

полімеру в процесі пороутворення, зменшуючи розміри бульбашок і збільшуючи їхню кількість, що в свою чергу й призводить до утворення подібної структури (рис. 7б).

Одним з найбільш вагомих факторів, які впливають на розміри пор та їх структуру є тиск у системі полімер – бульбашки. Вплив тиску насичення (насичення?) на систему

poly(ϵ -caprolactone) (PCL) – бульбашки CO₂ досліджено в роботі [25].

На рис. 8 представлені мікрофотографії зрізів за двох різних тисках насичення (насичення?). Як видно з рис. 8, отримано різну морфологію для різних значень тиску. За його меншого значення утворюються закриті комірки. Якщо ж тиск насиченості достатньо великий (у даному випадку за P₂ = 10 МПа) межі комірок не є ясно помітними, тобто комірки розкриваються. Слід також

зазначити, що товщина плівки для рисунку 8а складала 60 μm , а для рисунку 8б – 37.5 μm , а початковий радіус бульбашок був однаковим і дорівнював R₀ = 10 μm .

Для одержання спінених матеріалів із заданою структурою процеси переробки варто здійснювати із чітким дотриманням необхідної відповідності технологічних режимів характеристикам матеріалу.

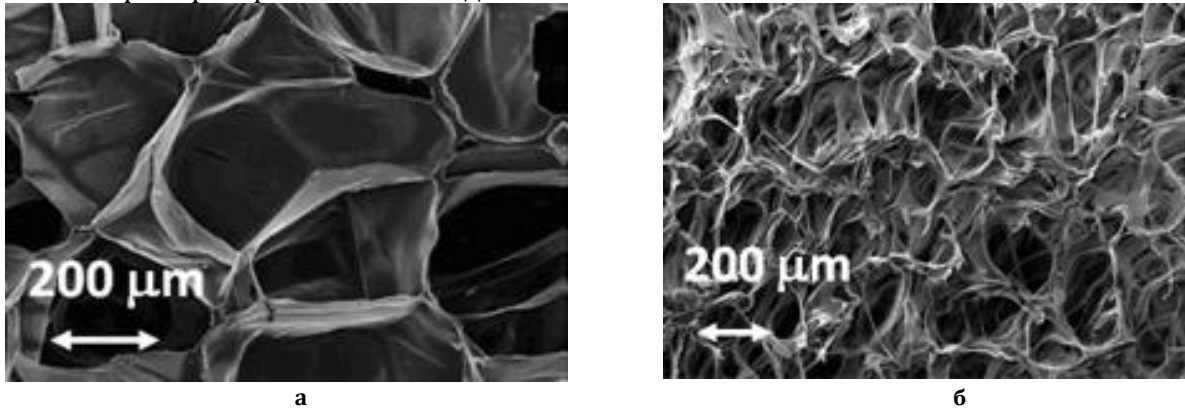


Fig. 8. SEM microphotographs the samples of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with bubble CO₂ by temperature T = 308 K
а - P₁ = 5.5 МПа; б - P₂ = 10 МПа

Рис. 8. SEM мікрофотографії зрізів poly(ϵ -caprolactone) (PCL) з бульбашками CO₂ за температури T = 308 K
а - P₁ = 5.5 МПа; б - P₂ = 10 МПа

У роботах Хана та Кузяєва [26–28] для теоретичного описання процесів зміни радіусу пухиря в якості реологічного рівняння стану використано модель Де Вітта у вигляді $\sigma_{ij} + \lambda_p \cdot D_j \sigma_{ij} / D_j t = 2 \cdot \eta_0 \cdot d_{ij}$.

$$\rho \cdot (\partial V_r / \partial t + V_r \cdot \partial V_r / \partial r) = -\partial P / \partial r + r^{-2} \cdot \partial / \partial r (r^2 \cdot \sigma_{rr}) - (\sigma_{\varphi\varphi} + \sigma_{\theta\theta}) / r, \quad (1)$$

а рівняння нерозривності запишеться так:
 $\partial / \partial r (r^2 \cdot V_r) = 0$.

Для радіальної швидкості на поверхні пухиря запропоновано співвідношення:

$$V_r|_{r=R} = dR / dt = \dot{R}. \quad (2)$$

$$\rho \cdot \left[(2 \cdot R \cdot \dot{R}^2 + R^2 \cdot \ddot{R}) \cdot r^{-2} - 2 \cdot R^4 \cdot \dot{R}^2 \cdot r^{-5} \right] = -\partial P / \partial r + \partial \sigma_{rr} / \partial r + 2 \cdot (\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) / r,$$

де $\ddot{R} = d^2 R / dt^2$.

Останній вираз записано з урахуванням $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi}$.

Виконавши інтегрування рівняння руху за координатою r у межах від $r = R$ до $r = H$

$$\rho \cdot (2/3 \cdot \dot{R}^2 + R \cdot \ddot{R}) = P(R) - P(H) + \sigma_{rr}(H) - \sigma_{rr}(R) + 2 \cdot \int_R^H \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} dr.$$

Передбачалося існування тільки однієї складової швидкості, а саме, радіальної для описання процесу в сферичній системі координат. У даному випадку рівняння руху має вигляд:

З урахуванням рівняння нерозривності можна також записати залежності:

$$\left. \begin{aligned} V_r &= R^2 \cdot \dot{R} \cdot r^{-2}; \\ dV_r / dr &= -2 \cdot R^2 \cdot \dot{R} \cdot r^{-3}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Підставляючи два останніх вирази із (3) у рівняння руху (1), отримано:

(де H – половина мінімального розміру робочої комірки, а саме її ширина) і, беручи до уваги співвідношення $H \gg R$, отримано:

З урахуванням співвідношення для справедливими наступні вирази: компоненти тензора напружень, будуть

$$\sigma_{rr} + \lambda_p \cdot \left(\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial t} + V_r \cdot \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} \right) = 2 \cdot \eta_0 \cdot \frac{\partial V_r}{\partial r} \quad \sigma_{\theta\theta} + \lambda_p \cdot \left(\frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial t} + V_r \cdot \frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial r} \right) = 2 \cdot \eta_0 \cdot \frac{V_r}{r}$$

Баланс сил на поверхні розділу рідина – пухир представлено так:

$$-P(R) + \sigma_{rr}(R) = -P_g + 2 \cdot \sigma / R,$$

де P_g – тиск усередині пухиря; σ – поверхневий натяг.

$$\rho \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \dot{R}^2 + R \cdot \ddot{R} \right) = P_g - \frac{2 \cdot \sigma}{R} - \frac{12 \cdot \eta_0}{\lambda_p} \cdot \int_0^t \exp\left(-\frac{\tau-t}{\lambda_p}\right) \cdot \frac{R^2(\tau) \cdot \dot{R}(\tau)}{R^3(t) - R^3(\tau)} \cdot \ln\left(\frac{R(t)}{R(\tau)}\right) d\tau - 3 \cdot \sigma_{rr,0} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_p}\right) \cdot \ln\left(\frac{H}{R}\right) - [P(H) - \sigma_{rr}(H)] \quad (4)$$

Закон збереження маси для даної системи має вигляд:

$$\frac{d}{dt}(\rho_g \cdot R^3) = 3 \cdot \rho \cdot D \cdot R^2 \cdot \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \Big|_{r=R}, \quad (5)$$

де ρ_g – густина газу всередині пухиря; ρ – густина розплаву полімеру.

Після виконання необхідних перетворень закон збереження маси отримано в такому вигляді

$$\frac{d}{dt}(\rho_g \cdot R^3) = \frac{6 \cdot \rho^2 \cdot D \cdot (C_o - C_w)^2 \cdot R^4}{\rho_g \cdot R^3 - \rho_{go} \cdot R_o^3}. \quad (6)$$

Таким чином, для моделювання динамічного стану пухиря варто розв'язувати спільно рівняння (4) і (6) щодо радіуса пухиря й тиску газу в пухирі за таких початкових умов: $R(0) = R_o$; $\dot{R}(0) = 0$; $C_w(0) = C_o$. Для взаємозв'язку між густиною й тиском необхідно використати рівняння стану для ідеального газу: $\rho_g(t) = M / (R_g \cdot T) \cdot P_g(t)$, де M – молекулярна

Відповідна підстановка за умови виконання співвідношення $\sigma_{rr} = -2 \cdot \sigma_{\theta\theta}$, з наступним інтегруванням приводить до залежності:

маса газу пухиря; R_g – універсальна газова стала; T – температура.

Виходячи з отриманих рівнянь виконано розрахунки для зміни параметрів пухиря (R і dR/dt) у різних режимах і за різних значень коефіцієнтів. Однак з наведених залежностей не зрозуміло поведіння швидкості зміни радіуса dR/dt у початковий момент, бо відповідно до граничних умов маємо $\dot{R}(0) = 0$. За малих значень часу t залежно від параметрів системи може спостерігатися екстремальна залежність швидкості від часу, що значною мірою може вплинути на розплаву полімеру.

Заключним етапом серії публікацій, виконаних під керівництвом С. Д. Хана, можна вважати роботу [29]. У даній роботі, з огляду на співвідношення $R \ll H$, інтегрування рівняння руху виконувалося в межах від $r = R$ до $r = \infty$. У результаті отримано наступний вираз (з урахуванням $\sigma_{rr} = -2 \cdot \sigma_{\theta\theta}$):

$$\rho \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \dot{R}^2 + R \cdot \ddot{R} \right) = P(R) - P(\infty) + \sigma_{rr}(\infty) - \sigma_{rr}(R) + 3 \int_R^\infty \sigma_{rr} / r dr.$$

Використовуючи відповідні співвідношення, а також залежність

$-P(\infty) + \sigma_{rr}(\infty) = -P_\infty$, з останнього рівняння отримане наступне співвідношення:

$$\rho \cdot \left(R \cdot \ddot{R} + \frac{3}{2} \cdot \dot{R}^2 \right) = P_g - 2 \cdot \sigma / R - P_\infty - \frac{12 \cdot \eta_0}{\lambda_p} \cdot \int_0^t \exp\left(-\frac{\tau-t}{\lambda_p}\right) \cdot \frac{R^2(\tau) \cdot \dot{R}(\tau)}{R^3(t) - R^3(\tau)} \cdot \ln\left(\frac{R(t)}{R(\tau)}\right) d\tau, \quad (7)$$

де P_∞ – граничний тиск у пухирі, що в більшості випадків може бути прийнятим рівним до атмосферного ($P_\infty = 0,1013$ МПа).

До рівняння (7) можна віднести ті самі зауваження, що й до рівняння (4). Крім того, слід також зазначити й особливість даного рівняння в момент $\tau = t$, коли виходить

невизначеність типу нуль на нуль (0/0), що в даній роботі не показано, як розкривається.

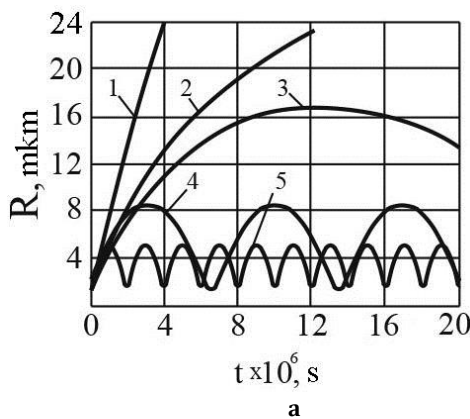
На рис. 9 наведено теоретично отримані в процесі розв'язання системи рівнянь (6) і (7) залежності за таких параметрів: $R_o = 1$ мм; $\rho = 880$ кг/м³; $P_{go} = 0,4693$ МПа; $P_\infty = 0,1013$ МПа; $\sigma = 0$. Безрозмірний параметр $P_{\eta\lambda}$

визначається зі співвідношення $P_{\eta\lambda} = (P_{g0} - P_{\infty}) \cdot \lambda_p / \eta_o$.

Як видно з отриманих результатів, змінення радіуса пухиря за певних співвідношень параметрів носить пульсуючий характер. Причому, як видно з графіків, коливання практично не загасають.

Останній факт важко пояснити з точки зору реальних фізичних характеристик рідин, які мають певну в'язкість, що сприяє гасінню коливань у матеріалі.

Крім того, при одержанні графіків (рис. 9) передбачалося виконання умови $\dot{R} = 0$. Тобто на рис. 9 показано процеси в початковий момент часу.



Як виходить із графіків на рис. 9, швидкості зростання пухиря у $t \rightarrow 0$ мають значні розміри (з урахуванням тангенса дотичної лінії на представлених кривих у точці $t = 0$).

Певний інтерес в галузі математичного моделювання зародження та росту пухирів у розплаві полімеру представляє робота Емона й Денсона [30]. У процесі дослідження динамічного стану пухиря вони розглядали одиничну сферичну комірку та отримали такі температурні залежності для коефіцієнта дифузії і дифузійної константи Генрі:

$$D = 4,47 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-3143/T) \quad (8)$$

$$K_p = 5,05 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(1021/T) \quad (9)$$

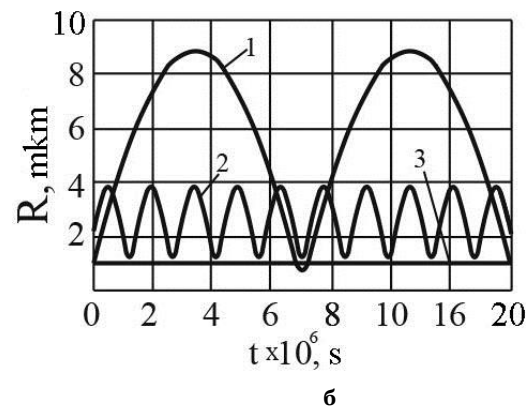


Fig.9. Dependences the change of radius (R) on time (t)

а - $\lambda_p = 0,9$ с: 1 - $P_{\eta\lambda} = 2,4$; 2 - $P_{\eta\lambda} = 2,2$; 3 - $P_{\eta\lambda} = 2,18$; 4 - $P_{\eta\lambda} = 2,14$; 5 - $P_{\eta\lambda} = 2$;
б - $\eta_o = 1,54 \cdot 10^5$ Па·с: 1 - $\lambda_p = 0,9$ с; 2 - $\lambda_p = 0,8$ с; 3 - $\lambda_p = 0$ с

Рис. 9. Графіки залежності радіуса (R) від часу (t)

а - $\lambda_p = 0,9$ с: 1 - $P_{\eta\lambda} = 2,4$; 2 - $P_{\eta\lambda} = 2,2$; 3 - $P_{\eta\lambda} = 2,18$; 4 - $P_{\eta\lambda} = 2,14$; 5 - $P_{\eta\lambda} = 2$;
б - $\eta_o = 1,54 \cdot 10^5$ Па·с: 1 - $\lambda_p = 0,9$ с; 2 - $\lambda_p = 0,8$ с; 3 - $\lambda_p = 0$ с

У багатьох випадках, особливо для описання ізотермічних процесів газонаповнених полімерних матеріалів, краще використовувати модель Максвелла [31], яке подається так:

$$\sigma_{ij} + \lambda \cdot \partial \sigma_{ij} / \partial t = 2 \cdot \eta \cdot d_{ij} \quad (10)$$

Для радіального компонента напружень з виразу (10) маємо: $\sigma_{rr} + \lambda \cdot \partial \sigma_{rr} / \partial t = 2 \cdot \eta \cdot \partial V_r / \partial r$

$$\sigma_{rr}(\tau, t) = -4 \cdot \eta / \lambda \cdot \exp(-t/\lambda) \cdot r^{-3} \cdot \int_0^t R^2(\tau) \cdot \dot{R}(\tau) \cdot \exp(\tau/\lambda) d\tau$$

Підставляючи останній вираз у відповідне рівняння руху і виконуючи інтегрування,

$$d^2 R / dt^2 = -dR / dt \cdot 1,5 / R + P_g / (\rho \cdot R) - 2 \cdot \sigma / (\rho \cdot R^2) - \frac{P_{\infty}}{\rho \cdot R} - \frac{4 \cdot \eta \cdot \exp(-t/\lambda)}{\lambda \cdot R^3} \cdot \int_0^t R^2(\tau) \cdot \frac{dR(\tau)}{d\tau} \cdot \exp\left(\frac{\tau}{\lambda}\right) d\tau \quad (12)$$

У рівняння (12), крім шуканого радіуса R, також входить тиск P_g , що змінюється в

Останнє рівняння можна подати наступним чином:

$$\partial \sigma_{rr} / dt + \sigma_{rr} / \lambda = -4 \cdot \eta \cdot R^2 \cdot \dot{R} / (\lambda \cdot r^3) \quad (11)$$

Співвідношення (11) є диференціальним рівнянням першого порядку щодо радіальної складової тензора напружень, рішення якого має вигляд:

після перегрупування отримуємо наступну формулу для визначення радіуса пухиря:

пухирі у часі й залежить від дифузійних процесів у полімерній системі, зв'язаних у

першу чергу з концентрацією пор у рідкому середовищі, що може бути одержано з виразу

$$\frac{dP_g}{dt} = -\frac{3 \cdot P_g}{R} \cdot \frac{dR}{dt} + \frac{6 \cdot \rho^2 \cdot D \cdot R}{K_m^2} \cdot \frac{(K_p \cdot P_{g0} - K_p \cdot P_g)^2}{(P_g \cdot R^3 - P_{g0} \cdot R_0^3)} \quad (13)$$

Параметр K_m визначається з виразу $K_m = M/(R_g \cdot T)$, M – молекулярна маса газу в пухирі; T – температура; R_g – універсальна газова постійна.

Таким чином, для моделювання динамічного поведіння пор у рідких в'язко-пружних середовищах варто спільно розв'язувати систему двох рівнянь, а саме (12) і (13). Слід відзначити, що рівняння (12) крім похідних за радіусом містить також інтеграл, що призводить до додаткових труднощів у процесі складання програми для чисельного розрахунку. Крім того, у цьому

$$\begin{aligned} \frac{d^3 R}{dt^3} + \frac{d^2 R}{dt^2} \cdot \left(\frac{dR}{dt} \cdot \frac{7}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) = & - \left(\frac{dR}{dt} \right)^3 \cdot \frac{9}{2 \cdot R^2} - \\ & - \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda \cdot R} + \frac{P_g}{\rho \cdot \lambda \cdot R} - \frac{P_\infty}{\rho \cdot R} \cdot \left(\frac{dR}{dt} \cdot \frac{3}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) - \frac{2 \cdot \sigma}{\rho \cdot R^2} \cdot \left(\frac{dR}{dt} \cdot \frac{2}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) + \\ & + \frac{6 \cdot \rho \cdot D \cdot K_p^2}{K_m^2} \cdot \frac{(P_{g0} - P_g)^2}{(P_g \cdot R^3 - P_{g0} \cdot R_0^3)} - \frac{dR}{dt} \cdot \frac{4 \cdot \eta}{\lambda \cdot \rho \cdot R^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

У роботі [32] розроблено принципи створення програмних блоків систем рівнянь типу (13) і (14), які розв'язувалися за допомогою пакету Mathcad. Початкові умови для першої й другої похідних за радіусом брали нульовими ($\dot{R} = \ddot{R} = 0$), а початкові

випадку необхідно вводити допоміжні блоки для оцінки збіжності обчислювального процесу й точності отриманих результатів.

Щоб позбутися інтеграла в рівнянні (12), розділимо всі члени цього рівняння на комплекс величин, що знаходиться перед знаком інтеграла, і потім виконаємо диференціювання всіх членів рівняння за часом t . У результаті, з урахуванням рівняння (13), одержано таке диференціальне рівняння третього порядку щодо радіуса пухиря R :

умови за радіусом і тиском вибирали відповідно до варіантів розрахунків.

На рис. 10 наведено результати розрахунків, для яких взято такі загальні параметри: $\rho = 880$ кг/м³; $T = 473$ К; $M = 0.029$ кг/моль; $P_\infty = 0.1013$ МПа; $\sigma = 0$ Н/м; $K_p = 4.26 \cdot 10^{-9}$ м²/Н.

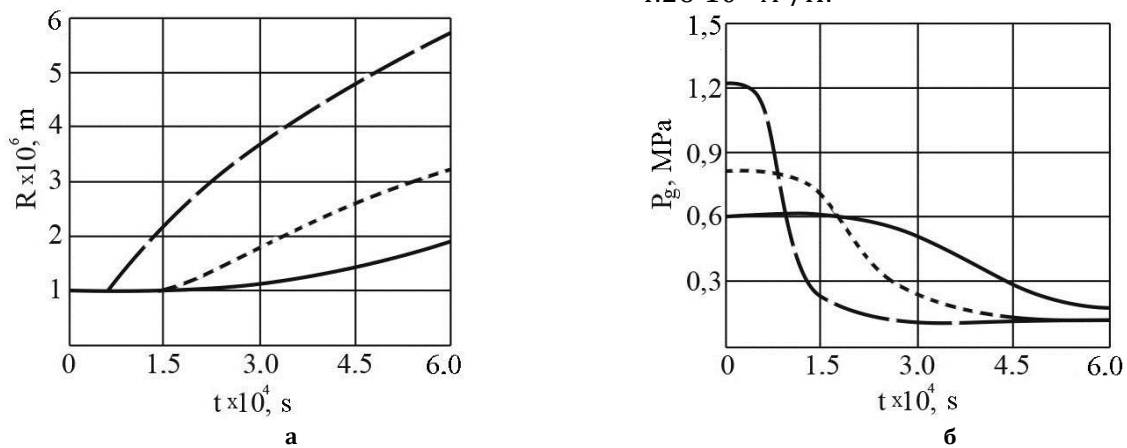


Fig. 10. Graphs of calculation results for parameters

$\lambda = 0.9$ с; $D = 5.5 \cdot 10^{-10}$ м²/с; $R_0 = 10^{-6}$ м; $\eta = 2 \cdot 10^3$ Па·с

— $P_{g0} = 0.6072$ МПа; ······ $P_{g0} = 0.8104$ МПа; - - - $P_{g0} = 1.2156$ МПа.

Рис. 10. Графіки результатів розрахунків для параметрів:

$\lambda = 0.9$ с; $D = 5.5 \cdot 10^{-10}$ м²/с; $R_0 = 10^{-6}$ м; $\eta = 2 \cdot 10^3$ Па·с

— $P_{g0} = 0.6072$ МПа; ······ $P_{g0} = 0.8104$ МПа; - - - $P_{g0} = 1.2156$ МПа.

З вигляду графіків, зображених на рис. 10, можна зробити такі висновки. По-перше, зростання радіуса пухиря спостерігається з деякою затримкою у часі. Причому, чим

менший початковий тиск, тим триваліший час залишаються відносно постійними розміри газових пухирів. По-друге, чим більший початковий тиск, тим є більшим його

градієнт, тобто з меншим часом відбувається його зменшення.

Значний інтерес викликає швидкість змінення радіусу (перша похідна від радіусу за часом) і прискорення змінення радіусу (друга похідна від радіусу за часом); характер поведінки цих залежностей наведено на рис. 11 (усі параметри для рис. 11 такі ж самі, що й для рис. 10. На швидкість зміни радіуса \dot{R} також великий вплив здійснює початковий тиск P_{g0} . Причому, чим більший тиск, тим швидше збільшуються розміри пухирів, а також стає більш вираженим екстремум для функціональної залежності $\dot{R} \approx t$, що в свою чергу призводить до різкої зміни прискорення \ddot{R} (рис. 11в).

Насичена ділянка на рис. 11б у початковий момент часу (до $t = 10^{-5}$ с) свідчить про інтенсивне пульсуюче поведіння пор, що пов'язано з наявністю перепаду тиску. Це можна чітко побачити, якщо побудувати графіки на меншому проміжку часу, як показано на рис. 12.

Як видно з формул (13) і (14), на динамічне поведіння пор, а, отже, і на їхні остаточні розміри значно впливають характеристики полімерного середовища (в'язкість, час релаксації, густина, температура), параметри пор (початковий тиск, початковий радіус, молекулярна маса газу), а також властивості системи (коефіцієнт дифузії й дифузійна константа Генрі).

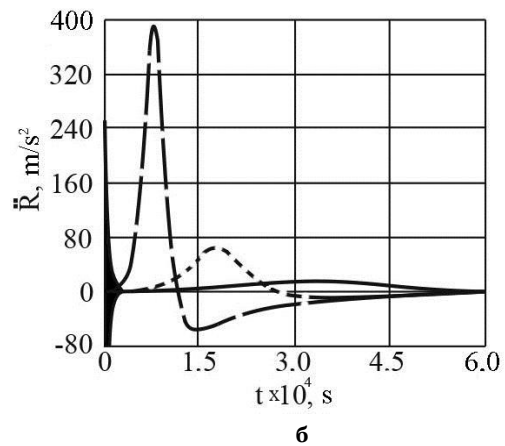
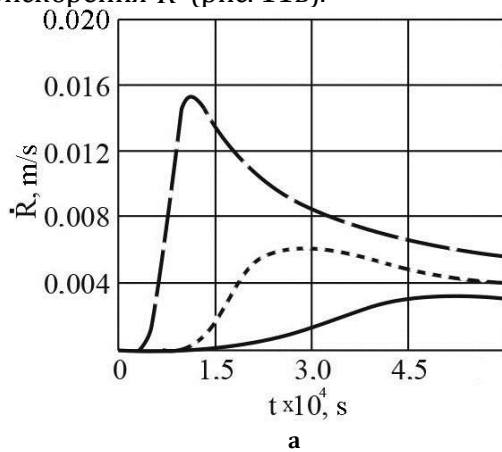


Fig. 11. Graphs of change of speed and acceleration of bubble radius

$\lambda = 0.9$ s; $D = 5.5 \cdot 10^{-10}$ m²/s; $R_0 = 10^{-6}$ m; $\eta = 2 \cdot 10^3$ Pa·s

— $P_{g0} = 0.6072$ МПа; $P_{g0} = 0.8104$ МПа; - - - $P_{g0} = 1.2156$ МПа

Рис. 11. Графіки зміни швидкості й прискорення радіусу пухиря

$\lambda = 0.9$ с; $D = 5,5 \cdot 10^{-10}$ м²/с; $R_0 = 10^{-6}$ м; $\eta = 2 \cdot 10^3$ Па·с

— $P_{g0} = 0.6072$ МПа; $P_{g0} = 0.8104$ МПа; - - - $P_{g0} = 1.2156$ МПа

Підбираючи необхідне сполучення даних величин, можна домогтися відповідної структури піноматеріалів. Наведемо декілька

графіків залежностей різних комбінацій параметрів, які зображено на рис. 13–15 (незазначені параметри такі ж, як для рис. 12).

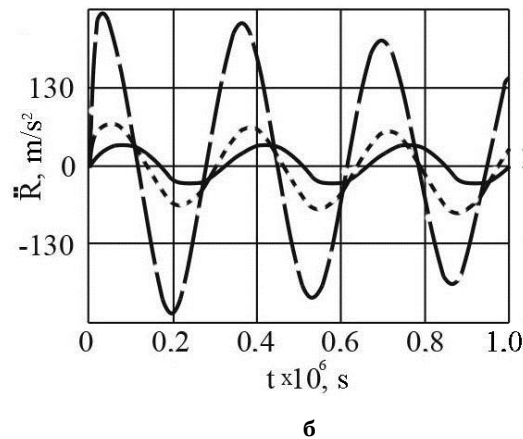
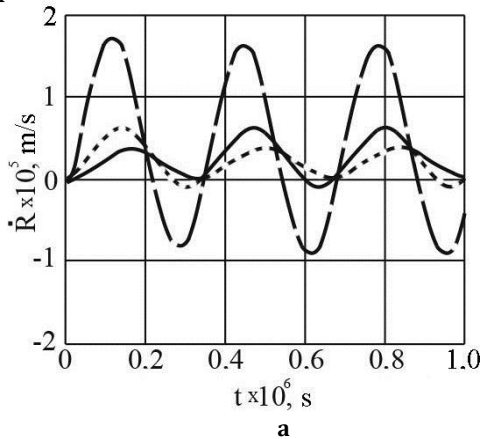


Fig. 12. Graphs of calculation results for parameters from fig. 10 and 11, on the initial time interval ($t = 0 \div 6 \cdot 10^{-6}$ s)

Рис. 12. Графіки результатів розрахунків для параметрів, що відповідають рис. 10 і 11 на початковому інтервалі часу ($t = 0 \div 6 \cdot 10^{-6}$ с)

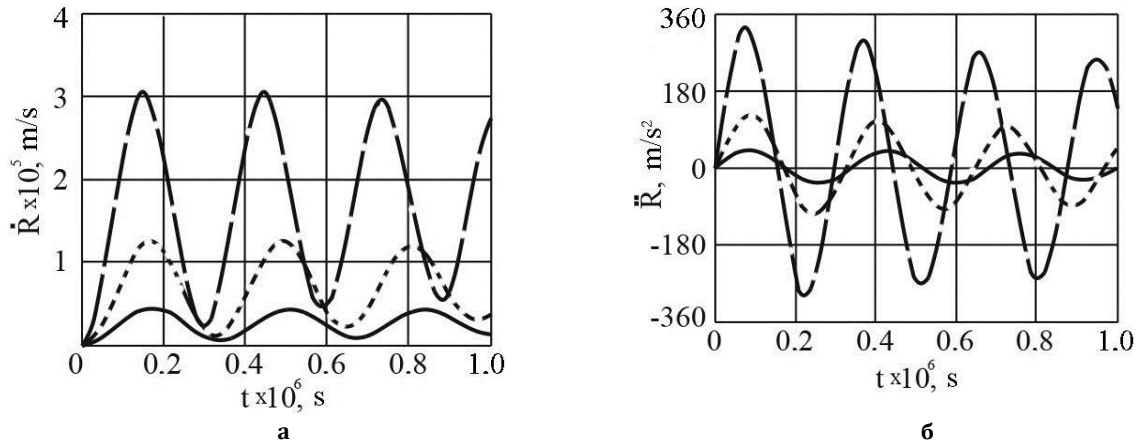


Fig. 13. Graphs of calculation results for parameters on the initial time interval ($t = 0 \div 6 \cdot 10^{-6}$ s) for parameter: $\eta = 2,7 \cdot 10^3$ Pa·s; $R_0 = 10^{-6}$ m; $D = 5,5 \cdot 10^{-10}$ m²/s; $P_{g0} = 0,7091$ MPa at relaxation time (λ)
 ——— $\lambda = 0,9$ s; $\lambda = 0,3$ s; - - - - - $\lambda = 0,1$ s

Рис. 13. Результати розрахунків для параметрів на початковому інтервалі часу ($t = 0 \div 6 \cdot 10^{-6}$ с) для сполучення параметрів: $\eta = 2,7 \cdot 10^3$ Па·с; $R_0 = 10^{-6}$ м; $D = 5,5 \cdot 10^{-10}$ м²/с; $P_{g0} = 0,7091$ МПа при значеннях часу релаксації (λ)
 ——— $\lambda = 0,9$ с; $\lambda = 0,3$ с; - - - - - $\lambda = 0,1$ с

Слід зазначити, що наявність пульсуючого режиму в процесах пороутворення може

носити як негативний характер, так і давати позитивні результати.

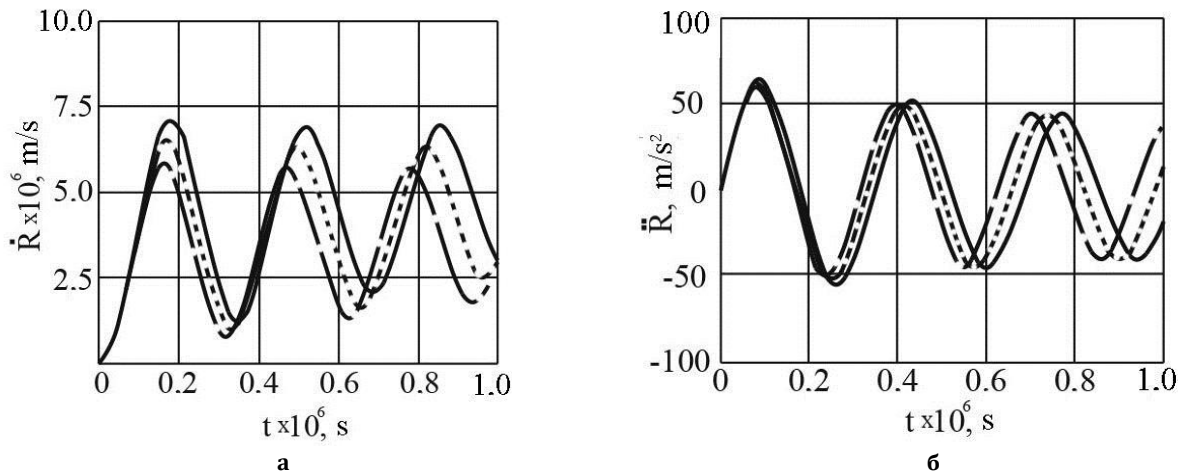


Fig. 14. Graphs of calculation results for parameters on initial time ($t = 0 \div 6 \cdot 10^{-6}$ s) for parameter: $\eta = 2,7 \cdot 10^3$ Pa·s; $R_0 = 10^{-6}$ m; $D = 5,5 \cdot 10^{-10}$ m²/s; $P_{g0} = 1,013$ MPa at viscosity index (η)
 ——— $\eta = 0,6 \cdot 10^3$ Pa·s; $\eta = 6,7 \cdot 10^3$ Pa·s; - - - - - $\eta = 14 \cdot 10^3$ Pa·s

Рис. 14. Результати розрахунків для параметрів на початковому інтервалі часу ($t = 0 \div 6 \cdot 10^{-6}$ с) для сполучення параметрів: $\eta = 2,7 \cdot 10^3$ Па·с; $R_0 = 10^{-6}$ м; $D = 5,5 \cdot 10^{-10}$ м²/с; $P_{g0} = 1,013$ МПа при значеннях коефіцієнта в'язкості (η)
 ——— $\eta = 0,6 \cdot 10^3$ Па·с; $\eta = 6,7 \cdot 10^3$ Па·с; - - - - - $\eta = 14 \cdot 10^3$ Па·с

Негативний характер полягає в тому, що регулювання розмірів пухирів у даному випадку ускладнюється, і окремі комірки можуть розриватися, утворюючи відкриті пори. До позитивних наслідків можна

віднести той фактор, що пульсуючий режим викликає значне збільшення кінетичної енергії, яку можна використовувати для подрібнення дрібнодисперсних полімерних нанокомпозитів [33, 34].

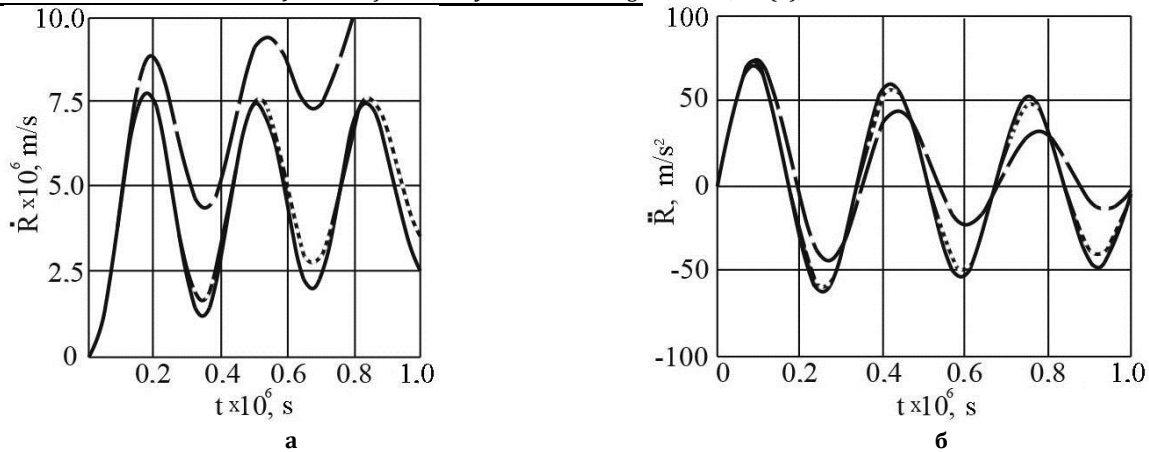


Fig. 15. Graphs of calculation results for parameters on initial time ($t = 0 \div 6 \cdot 10^{-6}$ s) for parameter: $\eta = 2,5 \cdot 10^3$ Pa·s; $R_0 = 10^{-6}$ m; $\lambda = 0,7$ ·s; $P_{g0} = 0,9117$ MPa at diffusion coefficient (D)

——— - $D = 5 \cdot 10^{-10}$ m²/s; - $D = 1 \cdot 10^{-9}$ m²/s; - - - - $D = 5 \cdot 10^{-9}$ m²/s

Рис. 15. Результати розрахунків для параметрів на початковому інтервалі часу

($t = 0 \div 6 \cdot 10^{-6}$ с) для сполучення параметрів: $\eta = 2,5 \cdot 10^3$ Па·с; $R_0 = 10^{-6}$ м; $\lambda = 0,7$ ·с; $P_{g0} = 0,9117$ МПа при таких значеннях коефіцієнта дифузії (D)

——— - $D = 5 \cdot 10^{-10}$ м²/с; - $D = 1 \cdot 10^{-9}$ м²/с; - - - - $D = 5 \cdot 10^{-9}$ м²/с

Теорію розділення наноагрегатів в процесі одержання газоподібних нанокомпозитів розроблено в роботах [35; 36].

Розроблена математична модель на базі рівнянь (13) і (14) достатньо добре описує ізотермічні процеси, які відбуваються на малому початковому інтервалі часу, що не перевищує декількох мілісекунд. На значних часових інтервалах використання дана модель вимагає додаткової обробки з використанням апроксимаційного апарата, у тому числі й операторів прогнозування, що призводить до виникнення погрешностей, часто дуже великих.

Останнє зауваження пов'язано з рядом причин, з яких можна виділити дві основні. Перша пов'язана з тим, що походження реальних процесів відбувається в

неізотермічних умовах, а це, у свою чергу, призводить до зміни значень основних параметрів, які впливають на показники росту пор. Друга причина пов'язана із програмною реалізацією отриманої математичної моделі, виконаної на базі пакета Mathcad. Для розрахунку отриманої системи диференціальних рівнянь використовували функцію «rkfixed». Однак дана система є в значній мірі жорсткою, що вимагає певної відповідності між величиною інтервалу часу й кількістю точок розбивань в цьому інтервалі. Так, уже на інтервалі $t = (0 - 10^{-3})$ с необхідно до мільйона точок и більше, що приводить до значних витрат машинного часу, а іноді – нестачі оперативної пам'яті.

Подамо систему рівнянь (13) і (14) таким чином:

$$\dot{P}_g = -3 \cdot P_g \cdot \frac{\dot{R}}{R} + \frac{6 \cdot \rho^2 \cdot D \cdot R \cdot (K_p \cdot R_g \cdot T)^2}{M^2} \cdot \frac{(P_{g0} - P_g)^2}{(P_g \cdot R^3 - P_{g0} \cdot R_0^3)} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \ddot{R} = & -\ddot{R} \cdot \left(7 \cdot \frac{\dot{R}}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) - \frac{9}{2} \cdot \frac{\dot{R}^3}{R^2} - \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\dot{R}^2}{R} + \frac{P_g}{\rho \cdot \lambda \cdot R} - \frac{P_k}{\rho \cdot R} \cdot \left(3 \cdot \frac{\dot{R}}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) - \\ & - \frac{2 \cdot \sigma}{\rho \cdot R^2} \cdot \left(2 \cdot \frac{\dot{R}}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) + \frac{6 \cdot \rho \cdot D \cdot (K_p \cdot R_g \cdot T)^2 \cdot (P_{g0} - P_g)^2}{M^2 \cdot (P_g \cdot R^3 - P_{g0} \cdot R_0^3)} - \frac{4 \cdot \eta}{\lambda \cdot \rho} \cdot \frac{\dot{R}}{R^2} \end{aligned} \quad (16)$$

Система рівнянь (15) і (16) є достатньо жорсткою, навіть за сталої температури.

Для розв'язання жорстких систем диференціальних рівнянь пакет Mathcad має кілька функцій, в основі яких лежать різні методи. Найоптимальнішим для розв'язання системи рівнянь (15) і (16) є метод Розенброка, для якого вбудована в Mathcad

функція має наступний формат: $StiffR(X, t_n, t_k, i, D1, J)$, де X – вектор шуканих величин, що містить безпосередньо шукані величини із системи рівнянь та їх $(n-1)$ -ну похідну; t_n, t_k – відповідно початкова й кінцева точки інтервалу, на якому перебуває рішення; i – кількість точок розбивки інтервалу; $D1$ –

векторозначна функція, що містить усі похідні шуканих величин, тобто розмірністю n ; J – матриця-функція Якобі з розмірністю $n \times (n+1)$, що містить похідні від елементів векторозначної функції D_1 за аргументами, шуканими величинами й їх $(n-1)$ -ої похідної.

$$Dl(t, X) = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ -X_2 \cdot \left(7 \cdot \frac{X_1}{X_0} + \frac{1}{\lambda} \right) - \frac{9}{2} \cdot \frac{(X_1)^3}{(X_0)^2} - \frac{(X_1)^2}{\lambda \cdot X_0} + \frac{X_3}{\rho(t) \cdot X_0 \cdot \lambda} + 6 \cdot \rho \cdot \frac{D(t) \cdot R_g^2 \cdot [K_p(t) \cdot T(t)]^2 \cdot (P_{g0} - X_3)^2}{M^2 \cdot [X_3 \cdot (X_0)^3 - P_{g0} \cdot R_0^3]} \dots \\ + \frac{-P_k}{\rho(t) \cdot X_0} \cdot \left(\frac{3 \cdot X_1}{X_0} + \frac{1}{\lambda} \right) - \frac{2 \cdot \sigma}{\rho(t) \cdot (X_0)^2} \cdot \left(\frac{2 \cdot X_1}{X_0} + \frac{1}{\lambda} \right) - \frac{4 \cdot \eta(t)}{\lambda \cdot \rho(t)} \cdot \frac{X_1}{(X_0)^2} \\ - \frac{X_3 \cdot 3 \cdot X_1}{X_0} + 6 \cdot \rho(t)^2 \cdot \frac{D(t) \cdot R_g^2 \cdot [K_p(t) \cdot T(t)]^2 \cdot (P_{g0} - X_3)^2 \cdot X_0}{M^2 \cdot [X_3 \cdot (X_0)^3 - P_{g0} \cdot R_0^3]} \end{bmatrix} \quad (17)$$

де X_0, X_1, X_2, X_3 – елементи вектора, які відповідають таким компонентам у рівняннях (15) і (16): $X_0 = R$; $X_1 = \dot{R}$; $X_2 = \ddot{R}$; $X_3 = P_g$.

Крім того, у виразі (17) уведено залежності деяких величин від часу t , що викликано зміною температури в часі $T(t)$. Варто відмітити, що залежність густини від температури, а виходить, і від часу, не настільки значна, і цей фактор можна не враховувати.

Одну із найвагоміших змін за зниження температури перетерплює в'язкість матеріалу. Функціональну залежність для коефіцієнта в'язкості від температури можна подати у вигляді закону Арреніуса. Температурне поле в розплаві полімеру може мати різну залежність, що пов'язано із системою термостабілізації й режимами охолодження. Прийемо експонентну температурну залежність, яку представимо таким чином:

$$J(t, X) = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial t} Dl(t, X)_1 & \frac{\partial}{\partial X_0} Dl(t, X)_1 & \frac{\partial}{\partial X_1} Dl(t, X)_1 & \frac{\partial}{\partial X_2} Dl(t, X)_1 & \frac{\partial}{\partial X_3} Dl(t, X)_1 \\ \frac{\partial}{\partial t} Dl(t, X)_2 & \frac{\partial}{\partial X_0} Dl(t, X)_2 & \frac{\partial}{\partial X_1} Dl(t, X)_2 & \frac{\partial}{\partial X_2} Dl(t, X)_2 & \frac{\partial}{\partial X_3} Dl(t, X)_2 \\ \frac{\partial}{\partial t} Dl(t, X)_3 & \frac{\partial}{\partial X_0} Dl(t, X)_3 & \frac{\partial}{\partial X_1} Dl(t, X)_3 & \frac{\partial}{\partial X_2} Dl(t, X)_3 & \frac{\partial}{\partial X_3} Dl(t, X)_3 \\ \frac{\partial}{\partial t} Dl(t, X)_4 & \frac{\partial}{\partial X_0} Dl(t, X)_4 & \frac{\partial}{\partial X_1} Dl(t, X)_4 & \frac{\partial}{\partial X_2} Dl(t, X)_4 & \frac{\partial}{\partial X_3} Dl(t, X)_4 \end{bmatrix} \quad (20)$$

Для конкретних значень елементів векторозначної функції D_1 за виразом (17), з урахуванням співвідношень (19), (8) і (9),

$$\frac{\partial}{\partial t} Dl(t, X)_1 = \frac{\partial}{\partial t} Dl(t, X)_2 = 0;$$

Виходячи з рівнянь (15) і (16), для векторозначної функції D_1 можна записати такий вираз у вигляді вектора-стовпця із чотирма елементами [37]:

$$T(t) = (T_n - T_k) \cdot \exp(-K_T \cdot t) + T_k, \quad (18)$$

де T_n, T_k – відповідно початкова й кінцева температура розплаву; K_T – коефіцієнт, що характеризує швидкість охолодження полімеру.

З урахуванням рівняння (18) для коефіцієнта в'язкості можна записати таку залежність:

$$\eta(t) = \eta_0 \cdot \exp\{-\beta \cdot [(T_n - T_k) \cdot \exp(-K_T \cdot t) + T_k - T_0]\} \quad (19)$$

де T_0 – базова температура; η_0 – коефіцієнт в'язкості за базової температури; β – температурний коефіцієнт.

Для коефіцієнта дифузії й дифузійної константи Генрі також існують температурно-часові залежності. Для розрахунків використаємо відповідно рівняння (8) і (9).

Матриця-функція Якобі з урахуванням векторозначної функції згідно з виразом (17) у загальному випадку має такий вигляд:

можна знайти елементи матриці функції Якобі (20). Так, наприклад:

$$\frac{\partial}{\partial X_3} D(t, X)_4 = -3 \cdot \frac{X_1}{X_0} - 12 \cdot \rho^2 \cdot D(t) \cdot \frac{[K_p(t) \cdot R_g \cdot T(t)]^2 \cdot (P_{g0} - X_3) \cdot X_0}{M^2 \cdot [X_3 \cdot (X_0)^3 - P_{g0} \cdot R_0^3]} - \quad (20)$$

$$- 6 \cdot \rho^2 \cdot D(t) \cdot \frac{[K_p(t) \cdot R_g \cdot T(t)]^2 \cdot (P_{g0} - X_3)^2 \cdot (X_0)^4}{M^2 \cdot [X_3 \cdot (X_0)^3 - P_{g0} \cdot R_0^3]}.$$

Як приклад моделювання неізотермічних процесів пороутворення з урахуванням залежності температури за формулою (18), взято чотири температурних режими за різних значень коефіцієнта K_T . Для коефіцієнтів в'язкості й дифузії використали відповідно рівняння (19) і (8), а дифузійну

константу Генрі розраховували за формулою (9).

Температурна й температурно-часова характеристики для коефіцієнта в'язкості наведено на рис. 16 при таких параметрах: $\beta = 0.145 \cdot \text{K}^{-1}$, $T_n = 473 \cdot \text{K}$; $T_k = 343 \cdot \text{K}$; $T_0 = 413 \cdot \text{K}$; $\eta_0 = 8 \cdot 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

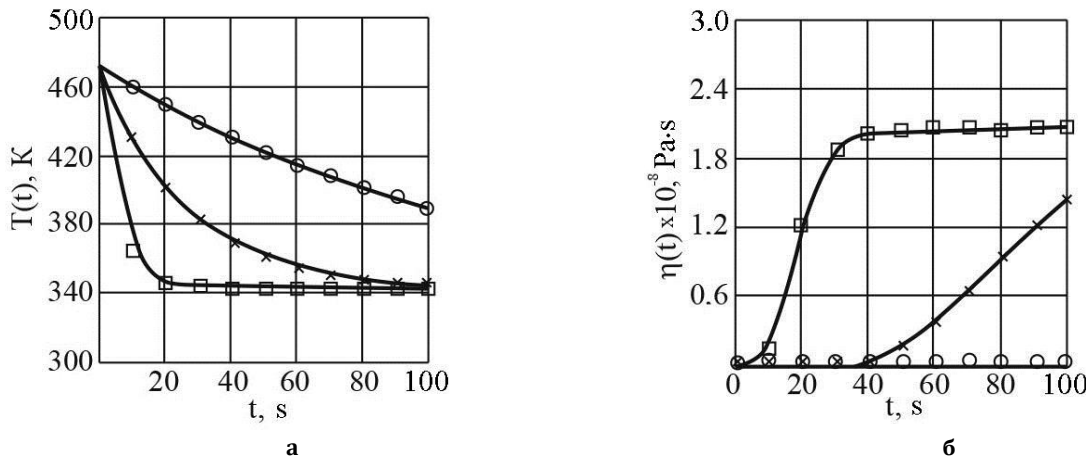


Fig. 16. Temperature and temperature-hour characteristic for the coefficient of viscosity index by the parameters of the processes of pore formation

—○— $K_T = 0.01 \text{ s}^{-1}$; —×— $K_T = 0.04 \text{ s}^{-1}$; —□— $K_T = 0.18 \text{ s}^{-1}$

Рис. 16. Температурна й температурно-часова характеристики для коефіцієнта в'язкості параметрів проведення процесів пороутворення

—○— $K_T = 0.01 \text{ c}^{-1}$; —×— $K_T = 0.04 \text{ c}^{-1}$; —□— $K_T = 0.18 \text{ c}^{-1}$

На рис. 17 наведено температурно-часові характеристики залежності коефіцієнта дифузії і дифузійної константи Генрі.

На рис. 18 наведено залежності росту радіуса пухиря в часі. Усі параметри, які відповідали рис. 16, є справедливими й для рис. 17 і 18.

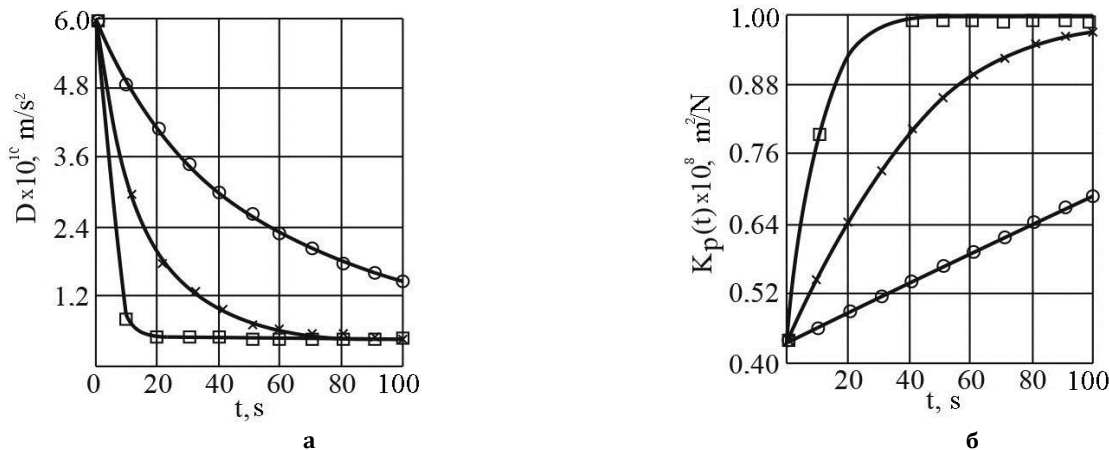


Fig. 17. Temperature-hour characteristic for the diffusion coefficient and diffusion constant named Henry by the parameters of the processes of pore formation. —○— $K_T = 0.01 \text{ s}^{-1}$; —×— $K_T = 0.04 \text{ s}^{-1}$; —□— $K_T = 0.18 \text{ s}^{-1}$

Рис. 17. Температурно-часові характеристики для коефіцієнта дифузії і дифузійної константи Генрі в процесі пороутворення. —○— $K_T = 0.01 \text{ c}^{-1}$; —×— $K_T = 0.04 \text{ c}^{-1}$; —□— $K_T = 0.18 \text{ c}^{-1}$

Суцільна лінія на графіках з рис. 18 відповідає $K_T = 0$. Крім того, було взято такі значення інших параметрів: $P_{g0} = 0.8104$ МПа;

$P_k = 0.1013$ МПа; $M = 0.029$ кг/моль; $R_0 = 1.2 \cdot 10^{-6}$ м; $\sigma = 0$ Н/м; $\lambda = 0.9 \cdot c$; $\rho = 880$ кг/м³.

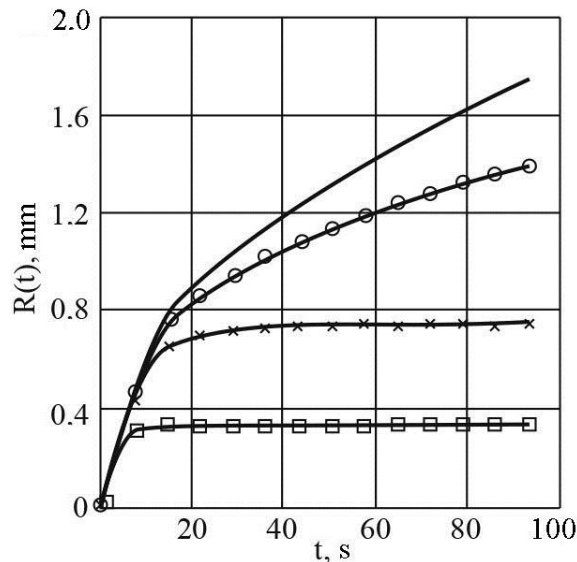


Fig.18. Graphs of changed of radius of bubble in time by the different gradient of temperature

—o— $K_T = 0.01$ s⁻¹; —x— $K_T = 0.04$ s⁻¹; —□— $K_T = 0.18$ s⁻¹

Рис. 18. Графіки зміни радіуса пухиря в часі за різних градієнтів температури

—o— $K_T = 0.01$ с⁻¹; —x— $K_T = 0.04$ с⁻¹; —□— $K_T = 0.18$ с⁻¹

Як видно з отриманих результатів, швидкість охолодження пористого полімерного матеріалу значно впливає на динаміку росту пор у полімерній матриці. Так, у випадку ізотермічного процесу ($K_T = 0$) може спостерігатися практично необмежене зростання розмірів пор. За умов інтенсивного охолодження ($K_T = 0.18 \cdot c^{-1}$) можна отримати дрібнодисперсну пористу структуру. Інтенсифікація охолодження призводить до збільшення остаточного тиску.

Якщо за умов ізотермічного режиму остаточний тиск дає $P_g = 0.1015$ МПа, що практично співпадає з граничним тиском $P_k = 0.1013$ МПа, то за $K_T = 0.18 \cdot c^{-1}$ уже спостерігається достатньо великий остаточний тиск $P_g = 0.3394$ МПа. Даний фактор необхідно також урахувати за створення пористого матеріалу з необхідними (завданими?) властивостями.

У процесі отримання спіненних композитних матеріалів велике значення мають розміри бульбашок, причому в більшості випадків чим менше їх розміри, тим кращі властивості мають композити. Для одержання досить малих розмірів газових пухирів необхідно створити значне поверхневе охолодження одержуваних пористих матеріалів. Однак великі градієнти температур, як відомо, можуть викликати значні температурні напруження, які здатні зруйнувати виріб.

З метою оптимізації розмірів пор запропоновано методику підготовки спінуючих агентів перед внесенням їх у полімерний матеріал. Запропонована методика полягає в тому, що спінуючий агент (порофор) на попередній стадії спочатку просівають і розділяють на відповідні фракції. Далі на поверхню частинок наносять шар полімерного або еластомерного матеріалу. Причому в шарі, який наноситься, температура плавлення повинна бути не нижче, ніж в основній полімерній матриці. Поверхневий шар може бути створений різними способами: напилюванням, осадженням з розчину з наступним сушінням, тощо. І тільки після такої підготовки частинки газоутворюючого матеріалу подають в основну полімерну матрицю.

За створення необхідних температурних умов у процесі переробки основна полімерна матриця плавиться, а поверхневий шар, утворюючи високоеластичну оболонку, здобуває необхідні в'язко-пружні характеристики. Зрозуміло, що для створення таких в'язкопружних характеристик (модуля пружності, часу релаксації, параметра в'язкості) необхідно підібрати для поверхневого шару відповідні полімерні матеріали, а в загальному випадку використати композиційні полімерні матеріали.

Схему елементарної робочої комірки пористого середовища зображено на рис. 19 [38]. Для моделювання впливу високоеластичної оболонки на процес росту газового пухиря за схемою на рис. 19 можна скористатися механічним аналогом, зображеним на рис. 20.

Згідно з рис. 20, механічний аналог комірки являє собою паралельне з'єднання тіла Фогта,

що описує властивості високоеластичної оболонки, і тіла Максвелла, що описує властивості розплаву полімеру. На рис. 20 наведені наступні позначення: E, E_ϕ – модулі пружності, відповідно розплаву полімеру й поверхневої оболонки; η, η_ϕ – параметри в'язкості в тому ж порядку.

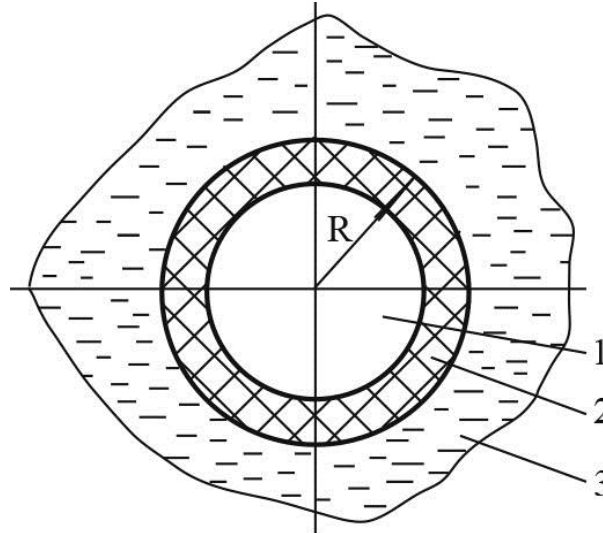


Fig. 19. Schema of a unit cell of a porous medium
1 - gas bubble section; 2 - highly elastic casing; 3 - polymer melt

Рис. 19. Схема елементарної комірки пористого середовища
1 - ділянка газового пухиря; 2 - високоеластична оболонка; 3 - розплав полімеру

Таким чином, можна записати λ_ϕ - часи релаксації (для моделі Фогта співвідношення: $\lambda = \eta/E$; $\lambda = \eta_\phi/E_\phi$, де λ і одержали також назву часу ретардації).

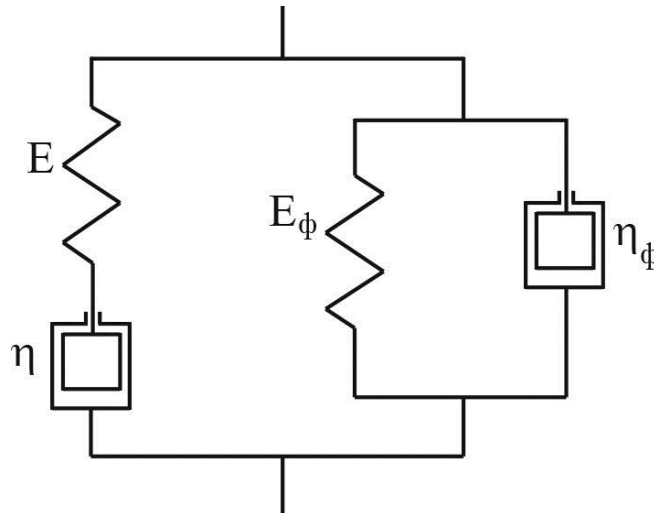


Fig. 20. Mechanical model of a viscoelastic body that acts on a gas bubble

Рис. 20. Механічна модель в'язко-пружного тіла, що дає сумарний вплив на газовий пухир

Для схеми на рис. 19 як узагальнений варіант може бути записано таке співвідношення:

$$\frac{d\sigma_{ij}}{dt} + \frac{1}{\lambda} \cdot \sigma_{ij} = 2 \cdot \left[\left(\frac{\eta}{\lambda} + E_\phi \right) \cdot d_{ij} + \lambda_\phi \cdot E_\phi \cdot \frac{d}{dt} (d_{ij}) \right]. \tag{21}$$

Загальна методика одержання модернізованого рівняння (21) замість математичної моделі для процесів узагальненої моделі Максвелла (10). Так, пороутворення залишається такою, як і рівняння (15) залишається таким самим, а раніше, однак з використанням рівняння (16) переписується так:

$$\begin{aligned} \frac{d^3 R}{dt^3} + \frac{d^2 R}{dt^2} \cdot \left(\frac{dR}{dt} \cdot \frac{7}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) = & - \left(\frac{dR}{dt} \right)^3 \cdot \frac{9}{2 \cdot R^2} - \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda \cdot R} + \frac{P_g}{\rho \cdot \lambda \cdot R} - \\ & - \frac{P_\infty}{\rho \cdot R} \cdot \left(\frac{dR}{dt} \cdot \frac{3}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) - \frac{2 \cdot \sigma}{\rho \cdot R^2} \cdot \left(\frac{dR}{dt} \cdot \frac{2}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) + \frac{6 \cdot \rho \cdot D \cdot K_p^2}{K_m^2} \cdot \frac{(P_{g0} - P_g)^2}{(P_g \cdot R^3 - P_{g0} \cdot R_0^3)} - \\ & - \frac{dR}{dt} \cdot \frac{4}{\rho \cdot R^2} \cdot \left(\frac{\eta}{\lambda} + E_\phi \right) - \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \cdot \frac{8 \cdot E_\phi \cdot \lambda_\phi}{\rho \cdot R^3} - \frac{d^2 R}{dt^2} \cdot \frac{4 \cdot E_\phi \cdot \lambda_\phi}{\rho \cdot R^3} \end{aligned} \quad (22)$$

Слід зазначити, що рівняння (22) є більш жорстким у математичному сенсі, ніж рівняння (16). Таким чином, у випадку використання для його рішення пакета Mathcad навіть для невеликого інтервалу часу, необхідно використати функцію Розенброка. Тоді деякі елементи як векторозначної функції $Dl(t, X)$, так й елементи матриці-функції Якобі $J(t, X)$ будуть змінені відповідно до рівняння (22).

Результати розрахунків наведено на рис. 21 (залежність радіуса пухиря від часу) і на рис. 22 (залежність тиску в пухирі від часу). Дані графіки отримано за таких загальних параметрів: $\rho = 880 \text{ кг/м}^3$; $T = 473 \text{ К}$; $P_{g0} = 0.8104 \text{ МПа}$; $M = 0.029 \text{ кг/моль}$; $R_0 = 1.2 \text{ мкм}$; $\sigma = 0 \text{ Н/м}$; $K_p = 4.373 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{Н}$; $K_D = 5.814 \cdot 10^{-10}$

$\text{м}^2/\text{с}$; $\lambda = 0.9 \text{ с}$; $\eta = 2 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$; $\lambda_\phi = 1.1 \text{ с}$. Як видно з наведених графіків, поведінка газового пухиря без оболонки та з оболонкою, що має високу еластичність $E_\phi \leq 2 \cdot 10^4 \text{ Па}$, практично ідентичні, що й необхідно було очікувати, виходячи із залежності між часом релаксації, коефіцієнтом в'язкості та модулем пружності (еластичності).

За $E_\phi = 2 \cdot 10^6 \text{ Па}$ картина зміни радіуса пухиря з зовнішньою оболонкою вже значно відрізняється від базового варіанта. У цьому випадку також спостерігається значний остаточний внутрішній тиск (рис. 22в). Якщо зовнішня оболонка є достатньо жорсткою $E_\phi = 2 \cdot 10^8 \text{ Па}$, то зміна радіуса вже є не дуже істотною (рис. 21г), а тиск усередині пухиря практично не змінюється (рис. 22г).

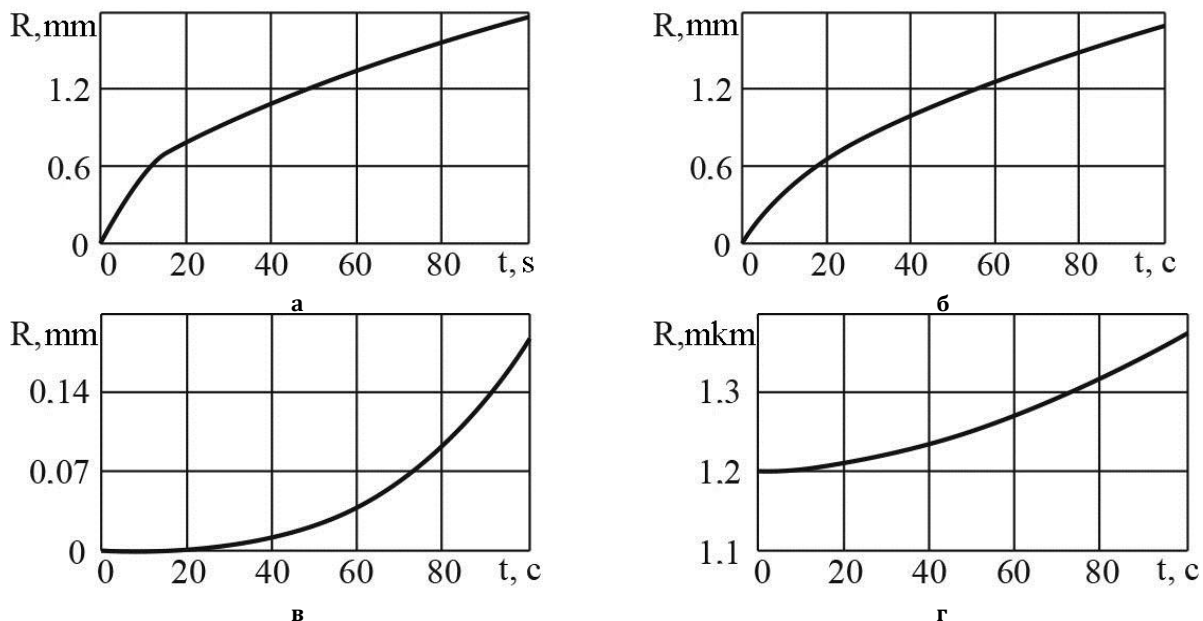


Fig. 21. The time graphs of changed radius of bubble
а - $E_\phi = 0$; б - $E_\phi = 2 \cdot 10^4 \text{ Па}$; в - $E_\phi = 2 \cdot 10^6 \text{ Па}$; г - $E_\phi = 2 \cdot 10^8 \text{ Па}$

Рис. 21. Графіки залежності радіуса пухиря від часу
а - $E_\phi = 0$; б - $E_\phi = 2 \cdot 10^4 \text{ Па}$; в - $E_\phi = 2 \cdot 10^6 \text{ Па}$; г - $E_\phi = 2 \cdot 10^8 \text{ Па}$

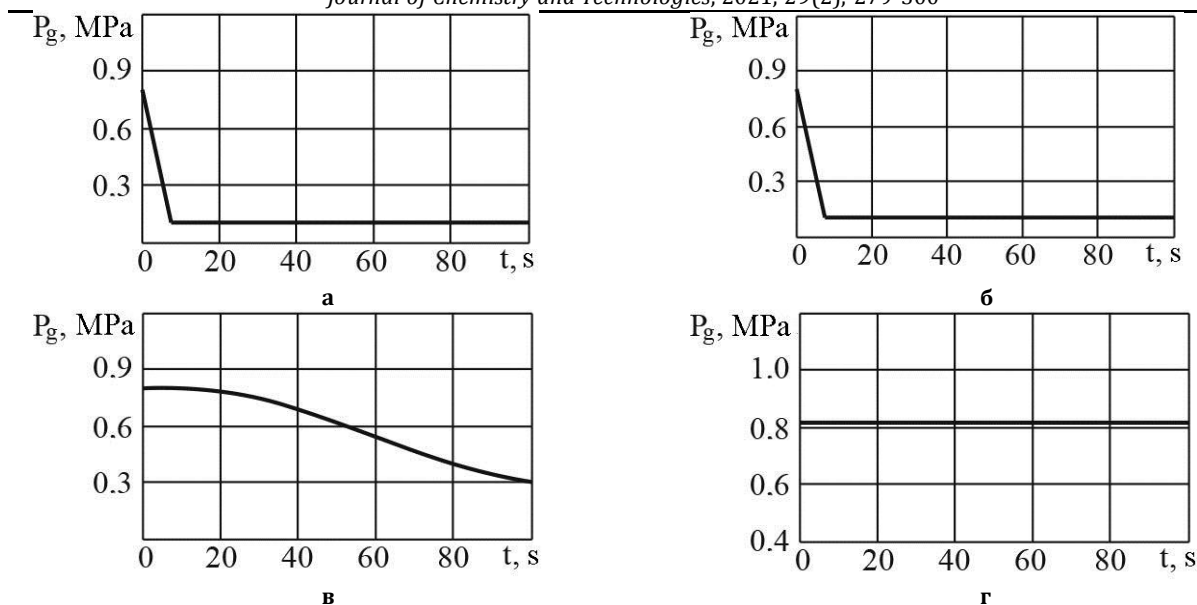


Fig. 22. The time graphs of changed of internal pressure in bubble
 а - $E_{\phi} = 0$; б - $E_{\phi} = 2 \cdot 10^4$ Pa; в - $E_{\phi} = 2 \cdot 10^6$ Pa; г - $E_{\phi} = 2 \cdot 10^8$ Pa

Рис. 22. Графіки залежності внутрішнього тиску в пухирі від часу
 а - $E_{\phi} = 0$; б - $E_{\phi} = 2 \cdot 10^4$ Па; в - $E_{\phi} = 2 \cdot 10^6$ Па; г - $E_{\phi} = 2 \cdot 10^8$ Па

Таким чином, обираючи необхідні параметри подвійної системи порофорів (початковий розмір частинок, ступінь еластичності зовнішньої оболонки) відповідно до характеристик полімерної матриці (коефіцієнтів в'язкості та дифузії, дифузійної константи Генрі, густини, температури, граничні значення тисків) можна регулювати швидкість росту газових пухирів та їхній кінцевий радіус, що є дуже важливим за створення оптимальної структури поруватих матеріалів.

Висновки

Приведено низку експериментів із візуалізації структури газонаповнених полімерних матеріалів й аналізу динамічного поведіння газових пухирів. Досліджені декілька типів полімерних матриць і пороутворювачів. Досліджування проводили як для ізотермічного режиму, так і за наявності градієнта температури. Розроблено математичну модель динамічної поведінки газового пухиря в полімерній матриці для різних параметрів проведення процесів екструзії. З метою оптимізації структури газонаповнених полімерних матеріалів побудована математична модель динамічної поведінки газового пухиря в полімерній матриці для двохшарової схеми. Створені програми для реалізації розроблених моделей на базі математичного пакета Mathcad.

Bibliography

[1] Кабат О.С. Полимерные композиционные материалы на основе фторопласта и метод их

получения / Кабат О.С., Харченко Б.Г., Деркач А.Д. [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. - 2019. - № 3. - С. 116-122.

- [2] Sytar V.I. Optimization of the triboengineering characteristics of a phenylon-based composition / Sytar V.I., Kuzyaev I.M., Burya A.I. [et al.] // Trenie i Iznos. - 2004. - Vol. 25(2). - P. 219 - 222.
- [3] Fillers on the silica base for polymer composites of constructional purpose / O. S. Kabat, K. V. Heti., I. L. Kovalenko, A. M. Dudka // Journal of chemistry and technologies. - 2019. - Vol. 27(2). - P. 247-254.
- [4] Чухланов В.Ю. Газонаполненные пластмассы: учеб. пособие / В.Ю. Чухланов, Ю.Т. Панов, А.В. Синявин, Е.В. Ермолаева. - Владимир : Изд-во Владим.гос. ун-та, 2008. - 152 с.
- [5] Клемпнер Д. Полимерные пены и технологии вспенивания / Д. Клемпнер, В. Сенджаревич. - Санкт Петербург : ЦОП Профессия, 2009. - 600 с.
- [6] Перспективы использования метилформиата в качестве вспенивающего агента при производстве пенополиуретанов и других пенопластов (обзор) / Марков А.В., Гречищева Н.Ю., Мещеряков С.В. и др. // Пластические массы. - 2014. - №5-6. - С. 56-62.
- [7] Мамонтов А.А. Повышение эксплуатационной надёжности пенополистирольных теплоизоляционных плит посредством их армирования стеклотканевыми материалами / А.А. Мамонтов, В.П. Ярцев // Пластические массы. - 2017. - №7-8. - С. 51-55.
- [8] Панов Ю.Т. Особенности получения пенополиолефинов экструзионным методом / Ю.Т. Панов // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии. - 2007. - №8. - С. 10-13.
- [9] Han C.D. Studies on structural foam processing I. The rheology of foam extrusion / C.D. Han, C.A. Villamizar // Polymer Engineering and Science. - 1978. - Vol. 18(9) - P. 687 - 698.
- [10] Villamizar C.A. Studies on structural foam processing II. Bubble dynamics in foam injection molding / C.A. Villamizar, C.D. Han // Polymer Engineering and Science. - 1978. - Vol. 18(9) - P. 699-710.

- [11] Yoo H.J. Studies on structural foam processing III. Bubble dynamics in foam extrusion through a converging die / H.J. Yoo, C.D. Han // *Polymer Engineering and Science*. - 1981. - Vol. 21(2) - P. 69 - 75.
- [12] Wu D. In situ bubble-stretching dispersion mechanism for additives in polymers / Wu D., Mend Q., Liu Y. [et al.] // *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*. - 2003. - Vol. 41(14) - P. 1051-1058.
- [13] Meng Q. A study of bubble inflation in polymers and its application / Q. Meng, D. Wu // *Physics Letters*. - 2004. - A327. - P. 61-66.
- [14] Youn J.R. Bubble growth in reaction injection molded parts foamed by ultrasonic excitation / J.R. Youn, H. Park // *Polym. Eng. Science*. - 1999. - Vol. 39(3) - P. 457-468.
- [15] Sidiropoulos V. Temperature gradients in blown film bubbles / V. Sidiropoulos, J. Vlachopoulos // *Advances in Polymer Technology*. - 2005. - Vol. 24(2) - P. 83 - 90.
- [16] Modeling of Bubble Growth Dynamics and Nonisothermal Expansion in Starch-Based Foams During Extrusion / L. Wang, G.M. Ganjyal, D.D. Jones [et al.] // *Advances in Polymer Technology*. - 2005. - Vol. 24 (1) - P. 29 - 45.
- [17] Mitropetros K. Single bubble ignition after shockwave impact / K. Mitropetros, H. Hieronymus, J. Steinbach // *Chemical Engineering Science*. - 2006. - Vol. 61(2) - P. 397-416.
- [18] Laakkonen M. Validation of bubble breakage, coalescence and mass transfer models for gas-liquid dispersion in agitated vessel / M. Laakkonen, V. Alopaeus, J. Aittamaa // *Chemical Engineering Science*. - 2006. - Vol. 61(1) - P. 218-228.
- [19] Ekambara K. CFD simulations of bubble column reactors: 1D, 2D and 3D approach / K. Ekambara, M.T. Dhotre, J.B. Joshi // *Chemical Engineering Science*. - 2005. - Vol. 60(23) - P. 6733-6746.
- [20] Bubble modulation using acoustic standing waves in a bubbling system / Z. Cui, Y. Li, Y. Ge, L.S. Fan // *Chemical Engineering Science*. - 2005. - Vol. 60(22) - P. 5971-5981.
- [21] Корниенко В.П. Получение вспененных полиимидных материалов на основе акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты / В.П. Корниенко, К.В. Ширшин, Ю.П. Горелов [и др.] // *Пластические массы*. - 2013. - №6. - С. 14-18.
- [22] Growth of gas bubbles in the foam extrusion process / C.H. Lee, K.-J. Lee, H.G. Jeong, S.W. Kim // *Advances in polymer technology*. - 2000. - Vol. 19(2) - P. 97-112.
- [23] Theoretical and experimental study of foaming process with chain extended recycled PET / I. Coccorullo, L. Di Maio, S. Montesano, L. Incarnato // *eXPRESS Polymer Letters*. - 2009. Vol. 3(2) - P. 84 - 96.
- [24] Foaming behavior of high-melt strength polypropylene/clay nanocomposites / S. Bhattacharya, R.K. Gupta, M. Jollands, S.N. Bhattacharya // *Polymer Engineering & Science*. - 2009. Vol. 49(10). - P. 2070 - 2084. DOI: 10.1002/pen.21343
- [25] Validated modeling growth, impingement and retraction to predict cell-opening in thermoplastic foaming / D. Tammaro, G. D'Avino, E. Di Maio [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. - 2016. - Vol. 287. - P. 492-502.
- [26] Хан Ч. Д. Реология в процессах переработки полимеров / Ч. Д. Хан. - М : Химия, 1979. - 368 с.
- [27] Кузяев И. М. Моделивання та оптимізація параметрів отримання газонаповнених полімерів: Монографія / І. М. Кузяев, В.І. Ситар, К.М. Сухий. - Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2021. - 217 с.
- [28] Кузяев И.М. Анализ явлений порообразования в полимерных материалах при проведении процессов экструзии / И.М. Кузяев // *Вопросы химии и химической технологии*. - 2005. - № 2 - С. 125 - 135.
- [29] Yoo H.J. Oscillatory behavior of a gas bubble growing (or collapsing) in viscoelastic liquids / H.J. Yoo, C.D. Han // *AIChE Journal*. - 1982. - Vol. 28(6) - P. 1002 - 1009.
- [30] Amon M. A study of the dynamics of foam growth: simplified analysis and experimental result for bulk density in structural foam molding / M. Amon, C.D. Denson // *Polymer Engineering and Science*. - 1986. - Vol. 26(3) - P. 255 - 267.
- [31] Кузяев И.М. Моделирование образования пор в расплавах полимеров / И.М. Кузяев // *Вопросы химии и химической технологии*. - 2005. - № 3. - С. 128 - 134.
- [32] Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 24135 Україна. Автоматизована система розрахунку оптимальних параметрів процесів утворення пор у розплавах полімерів / Кузяев І.М. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.-техн. ун-т». Дата реєстрації 10.04.2008 - 14 с.
- [33] In situ bubble-stretching dispersion mechanism for additives in polymers / Wu D., Mend Q., Liu Y. [et al.] // *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*. - 2003. - Vol. 41(14) - P. 1051 - 1058.
- [34] Meng Q. A study of bubble inflation in polymers and its application / Q. Meng, D. Wu // *Physics Letters*. - 2004. - A327. - P. 61 - 66.
- [35] Кузяев И.М. Обоснование и построение базовой теории для разделения наноагрегатов при получении полимерных нанокомпозитов / И.М. Кузяев // *Вопросы химии и химической технологии*. - 2008. - №5. - С. 157 - 165.
- [36] Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 24134 Україна. Автоматизована система розрахунку оптимальних параметрів процесів розділу наноагрегатів при отриманні полімерних композитів / Кузяев І.М. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.-техн. ун-т». Дата реєстрації 10.04.2008 - 7 с.
- [37] Кузяев И.М. Анализ процессов образования пор в расплавах полимеров при неизотермических режимах работы с разработкой программного обеспечения на базе пакета Mathcad / И.М. Кузяев, С.И. Кузяева // *Вопросы химии и химической технологии*. - 2005. - № 5. - С. 145 - 149.
- [38] Кузяев И.М. Оптимизация структуры пористых материалов / И.М. Кузяев // *Вопросы химии и химической технологии*. - 2005. - № 6. - С. 143 - 146.

References

- [1] Kabat O.S., Kharchenko B.G., Derkach A.D., Artemchuk V.V., Babenko V.G. (2019). Polymer composite materials based on fluoroplastic and a method for their preparation. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 3, 116-122. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-116-122>.
- [2] Sytar V. I., Kuzyaev I.M., Byria A.I., Danilin D.S., Kholodilov O. V., Kabat O.S. (2004). Optimization of the triboengineering characteristics of a phenylon-based composition. *Trenie i Iznos*, 25(2), 219 - 222.

- [3] Kabat O. S., Heti K. V., Kovalenko I. L., Dudka A. M. Fillers on the silica base for polymer composites of constructional purpose. *Journal of chemistry and technologies*, 27(2), 247-254. <https://doi.org/10.15421/08192702>
- [4] Chuhlanov, V.Yu., Panov, Yu.T., Sinyavin, A.V., Ermolaeva, E.V. (2008). [Gas-filled plastics: textbook]. Vladimir : Izd-vo Vladim.gos. un-ta (in Russian).
- [5] Klempner, D., Sendzharevich V. (2009). [Polymer foams and foaming technologies]. Sankt Peterburg : TsOP Professiya. (in Russian).
- [6] Markov A.V., Grechischeva N.Yu., Mescheryakov S.V., Esipov Yu.L., Krasnova O.Yu. (2014). [Prospects for the use of methyl formate as a blowing agent in the production of polyurethane foams and other foams (review)]. *Plasticheskie massyi*, 5-6. – 56. (in Russian).
- [7] Mamontov A.A. (2017). [Increasing the operational reliability of expanded polystyrene thermal insulation boards by reinforcing them with glass cloth materials]. *Plasticheskie massyi*, 7-8. – 51. (in Russian).
- [8] Panov Yu.T. (2007). [Features of obtaining polyolefin foams by the extrusion method]. *Polimernyie materialy: izdelya, oborudovanie, tehnologii*, 8, – 10. (in Russian).
- [9] Han C.D., Villamizar C.A. (1978). Studies on structural foam processing I. The rheology of foam extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 18(9), 687 – 698. <https://doi.org/10.1002/pen.760180904>
- [10] Villamizar C.A., Han C.D. (1978). Studies on structural foam processing II. Bubble dynamics in foam injection molding. *Polymer Engineering and Science*, 18(9), 699 – 710. <https://doi.org/10.1002/pen.760180905>
- [11] Yoo H.J., Han C.D. (1981). Studies on structural foam processing III. Bubble dynamics in foam extrusion through a converging die. *Polymer Engineering and Science*, 21(2), 69–75. <https://doi.org/10.1002/pen.760210203>
- [12] Wu D., Mend Q., Liu Y., Yumei D., Weihong C., Hong X., Dongyun R. (2003). In situ bubble-stretching dispersion mechanism for additives in polymers. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41(14), 1051–1058. <https://doi.org/10.1002/polb.10450>
- [13] Meng Q., Wu D. (2004). A study of bubble inflation in polymers and its application. *Physics Letters*, A327, 61 - 66. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2004.04.061>
- [14] Youn J.R., Park H. (1999). Bubble growth in reaction injection molded parts foamed by ultrasonic excitation. *Polym. Eng. Science*, 39(3), 457 - 468. <https://doi.org/10.1002/pen.11435>
- [15] Sidiropoulos V., Vlachopoulos J. (2005). Temperature gradients in blown film bubbles. *Advances in Polymer Technology*, 24(2), 83 - 90. <https://doi.org/10.1002/adv.20039>
- [16] Wang L., Ganjyal G.M., Jones D.D., Weller C. L., Hanna M. (2005). Modeling of Bubble Growth Dynamics and Nonisothermal Expansion in Starch-Based Foams During Extrusion. *Advances in Polymer Technology*, 24(1), 29 - 45. <https://doi.org/10.1002/adv.20030>
- [17] Mitropetros K., Steinbach J. (2006). Single bubble ignition after shockwave impact. *Chemical Engineering Science*, 61(2), 397 - 416. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61491-5_14
- [18] Laakkonen M., Alopaeus V., Aittamaa J. (2006). Validation of bubble breakage, coalescence and mass transfer models for gas-liquid dispersion in agitated vessel. *Chemical Engineering Science*, 61(1), 218 - 228. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.11.066>
- [19] Ekambara K., Dhotre M.T., Joshi J.B. (2005). CFD simulations of bubble column reactors: 1D, 2D and 3D approach. *Chemical Engineering Science*, 60(23), 6733 - 6746. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.05.047>
- [20] Cui Z., Li Y., Ge Y., Fan L.S. (2005). Bubble modulation using acoustic standing waves in a bubbling system. *Chemical Engineering Science*, 60(22), 5971 - 5981. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.060>
- [21] Kornienko V.P., Shirshin K.V., Gorelov Yu.P., Kuznetsova A.V., Chervyakova G.N., Khokhlova T.A. (2013). [Poluchenie vspennykh poliimidnykh materialov na osnove akrilonitrila i (met)akrilovoy kisloty]. *Plasticheskie massyi*, 6, 14 - 18. (in Russian).
- [22] Lee C.H., Lee K.-J., Jeong H.G., Kim S.W. (2000). Growth of gas bubbles in the foam extrusion process. *Advances in polymer technology*, 19(2), 97 - 112. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2329\(200022\)19:2<97::AID-ADV3>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2329(200022)19:2<97::AID-ADV3>3.0.CO;2-B)
- [23] Coccorullo I., Di Maio L., Montesano S., Incarnato L. (2009). Theoretical and experimental study of foaming process with chain extended recycled PET. *EXPRESS Polymer Letters*, 3(2), 84 - 96. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.12>
- [24] Bhattacharya S., Gupta R.K., Jollands M., Bhattacharya S.N. (2009). Foaming behavior of high-melt strength polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 49(10), 2070 - 2084. DOI: 10.1002/pen.21343
- [25] Tamaro D., D'Avino G., Di Maio E., Pasquino R., Villone M.M., Gonzales D., Groombridge M., Grizzuti N., Maffettone P.L. (2016). Validated modeling growth, impingement and retraction to predict cell-opening in thermoplastic foaming. *Chemical Engineering Journal*, 287, 492 - 502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.034>
- [26] Han, Ch. D. (1979). [Rheology in polymer processing]. Moscow : Himiya (in Russian).
- [27] Kuzyaev I.M., Sitar V.I., Sukhy K.M. (2021). [Modeling and optimization of parameters for obtaining gas-filled polymers: monograph]. Dnipro : SHEI UDKHTU (in Ukrainian).
- [28] Kuzyaev, I.M. (2005). [Analysis of the phenomena of pore formation in polymeric materials during extrusion processes]. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2, 125 - 135. (in Russian).
- [29] Yoo H.J., Han C.D. (1982). Oscillatory behavior of a gas bubble growing (or collapsing) in viscoelastic liquids. *AIChE Journal*, 28(6), 1002 - 1009. <https://doi.org/10.1002/aic.690280616>
- [30] Amon M., Denson C.D. (1986). A study of the dynamics of foam growth: simplified analysis and experimental result for bulk density in structural foam molding. *Polymer Engineering and Science*, 26(3), 255 - 267. <https://doi.org/10.1002/pen.760260311>
- [31] Kuzyaev I.M. (2005). [Modeling pore formation in polymer melts]. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 3, 128 - 134. (in Russian).
- [32] Kuzyaev I.M. (2008). Certificate of registration of copyright for the work No. 24135 Ukraine. State University "Ukrainian State Chemical and Technological University". (in Ukrainian).
- [33] Wu D., Mend Q., Liu Y., Ding Y., Chen W., Xu H., Ren D. (2003). In situ bubble-stretching dispersion mechanism for additives in polymers. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41(14), 1051 - 1058. <https://doi.org/10.1002/polb.10450>

- [34] Meng Q., Wu D. (2004). A study of bubble inflation in polymers and its application. *Physics Letters*, A327, 61 - 66. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2004.04.061>
- [35] Kuzyaev I.M. (2008). [Substantiation and construction of a basic theory for the separation of nanoaggregates in the preparation of polymer nanocomposites]. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 5, 157 - 165. (in Russian).
- [36] Kuzyaev I.M. (2008). Certificate of registration of copyright for the work No. 24134 Ukraine. State University "Ukrainian State Chemical and Technological University".(in Ukrainian).
- [37] Kuzyaev I.M., Kuzyaeva S.I. (2005). [Analysis of pore formation processes in polymer melts under non-isothermal operating modes with software development based on the Mathcad package]. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 5, 145 - 149. (in Russian).
- [38] Kuzyaev I.M. (2005). [Optimization of the structure of porous materials]. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 6, 143 - 146. (in Russian).