

УДК 66.047

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИ СУШКЕ ПОЛИМЕРОВ С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ СТРУКТУРОЙ

© А.М. Климов, С.П. Рудобашта, Ю.А. Тепляков, В.М. Нечаев

Ключевые слова: нитроцеллюлоза; структура; пористость; кристаллическая фаза; температура стеклования; диффузионное равновесие; эффективный коэффициент диффузии; сушка; кинетический расчет. Приведены результаты исследования: структуры нитроцеллюлозы; диффузионного равновесия; массообменных характеристик. Выявлены особенности строения полимера и ее влияние на процесс сушки. Даны рекомендации по расчету кинетики.

В соответствии с технологией получения полимеров в некоторых случаях осуществляется их сушка от жидкостей, являющихся активными растворителями по отношению к твердой фазе, типичным примером служит сушка нитроцеллюлозы от этилового спирта, по отношению к которой и рассматриваются кинетические закономерности, сопровождающие процессы ее сушки.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Структуру нитроцеллюлозы исследовали четырьмя методами: сорбционным [1], ртутной порометрией [2], оптической микроскопии и по характеру распределения микротвердости по сечению материала [3]. Эти методы являются доступными, обеспечивают достаточно точность измерений и взаимно дополняют друг друга.

Вычисленная открытая пористость нитроцеллюлозы по сорбционным данным составляет $0,012 \text{ м}^3/\text{м}^3$, а измеренная ртутной порометрией $0,042 \text{ м}^3/\text{м}^3$, т. е. объем замкнутых пор, перегороденных тонкими пленками из низкомолекулярных фракций полимера, может быть оценен в $0,03 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

Величина общей пористости, определенная по десорбционным изотермам и методом ртутной порометрии, имеет расхождение, обусловленное наличием замкнутых пор. Определяющий радиус транспортных пор по данным сорбционных измерений равен $\approx 30 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, а их радиус в устье (у поверхности тела) согласно ртутнопорометрическим измерениям равен $\approx 60 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Емкость адсорбционного моно слоя по воде $u_m = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ кг/кг}$, удельная поверхность открытых пор, найденная по методу по БЭТ [1], $S_{\text{БЭТ}} = 26,6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наблюдаемое различие дифференциальных кривых распределения пор по их размерам, полученных двумя методами, обусловлено, по-видимому, не только такими обычными причинами, как допущение о цилиндрической форме пор, различием в размерах и распределении входных и внутриобъемных пор, адсорбцией сорбата на стенках пор, сжимаемостью нитроцеллюлозы

при высоких давлениях, но и следующим фактором. В нитроцеллюлозных материалах низкомолекулярные фракции в растворяющих средах растворяются, а после испарения этих сред образуют тонкие монослои пленки, перекрывающие часть пор, что затрудняет проникновение сорбата в глубинные области полимера [4].

Проведены исследования структуры микроскопическим методом. Обнаружено двухфазное строение полимера (кристаллическая и аморфная фазы) и подтверждено наличие замкнутых макропор в листовой нитроцеллюлозе. Расчеты кристаллической фазы полимера планиметрическим методом, по микрофотографии структуры нитроцеллюлозы, увеличенной в 600 раз, показали, что степень кристалличности изменяется в зависимости от массосодержания u (кг сорбата / кг сухого материала) и находится в пределах $\chi = 0,78-0,4$ (рис. 1).

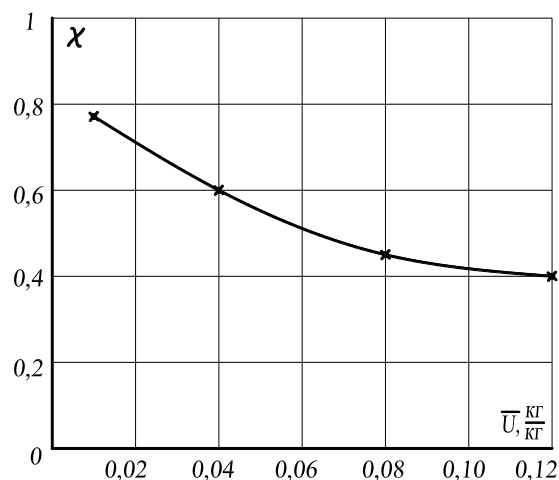


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности от массосодержания этилового спирта в нитроцеллюлозе

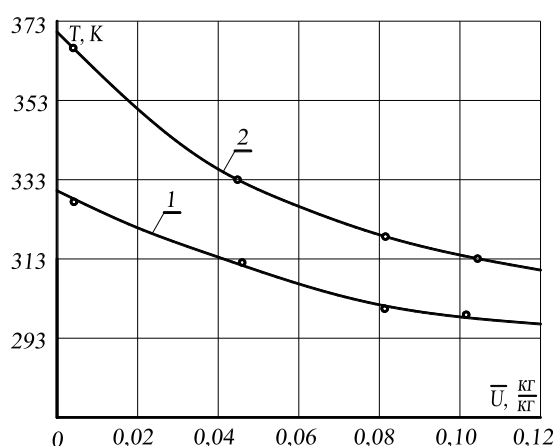


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования (1) и деструкции (2) от массосодержания этилового спирта в нитроцеллюлозе

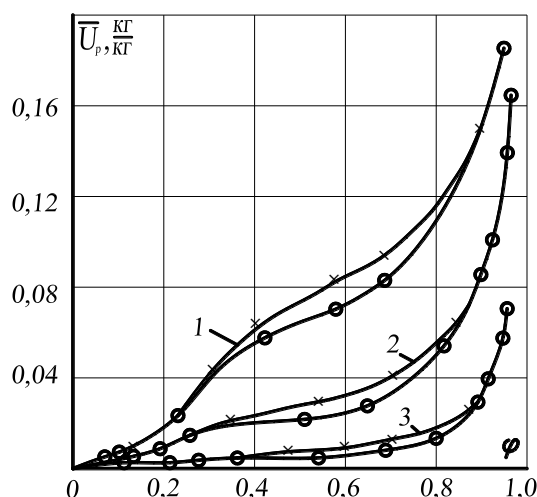


Рис. 3. Изотермы сорбции и десорбции этилового спирта для нитроцеллюлозы: $\circ$ – сорбция; $\times$ – десорбция. 1 – 293, 2 – 303, 3 – 328 K

Известно [5], что характер диффузии низкомолекулярных веществ в полимере во многом зависит от того, в каком физическом состоянии последний находится – стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем. Ввиду отсутствия этих данных для нитроцеллюлозы были проведены соответствующие измерения термомеханическим методом [6]. На рис. 2 приведены зависимости температур стеклования ($T_{ст}$) и деструкции нитроцеллюлозы от массовой доли этилового спирта в материале. Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации спирта обе температуры снижаются, что объясняется ослаблением межмолекулярных связей полимера. Кривая 1 разграничивает области застеклованного ($T < T_{ст}$) и высокоэластического состояния полимера ($T > T_{ст}$). Кривая 2 определяет верхнюю допустимую температуру нагрева материала (T) в процессе сушки: при ее превышении в структуре полимера возникают пузыри пара, которые первоначально имеют размер $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ м. По мере дальнейшего подъема температуры их размер и количество увеличиваются, что

приводит к вздутию и разрыву листа полимера. Температура стеклования нитроцеллюлозы лежит в интервале температур $T = 298 \div 328$ K и зависит от концентрации этилового спирта в материале. Установлено, что нитроцеллюлоза обладает жесткой структурой и узкой областью эластичности. Найдена граница его термомеханической деструкции $315 \div 371$ K, сдвигающаяся в сторону меньших температур с ростом массосодержания. Полученные данные позволили определить температурные пределы проведения процесса сушки листовой нитроцеллюлозы и показали, что температурным условиям сушки нитроцеллюлозы соответствует высокоэластическое состояние полимера.

В процессе сушки полимерных материалов возникают усадочные деформации, которые оказывают влияние на кинетику сушки как вследствие изменения размеров высушиваемого тела, так и по причине возникновения в нем напряженного состояния. Усадку нитроцеллюлозы исследовали на пластинах толщиной 3 и 4 мм, высушиваемых в изотермических условиях в воздушном термостате при температурах 313 и 328 K. Зависимость усадки от концентрации спирта в материале описывается одним и тем же законом как по длине, так и по толщине листа. При изменении массосодержания от $u = 0,12$ до $u = 0,01$ кг/кг, что обычно происходит в условиях сушки, линейная усадка составляет 8 %. Дальнейшее уменьшение массосодержания не сопровождается усадочными деформациями, т. к. полимер становится достаточно жестким, и релаксационные процессы, приводящие к конформационным изменениям, в его матрице протекают очень медленно.

Таким образом, полученные данные по структурным характеристикам нитроцеллюлозы позволяют идентифицировать исследуемый полимер как коллоидный капиллярно-пористый материал с изменяющейся структурой, зависящей от концентрации этилового спирта в материале.

ДИФфуЗИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Результаты опытов по дифференциальной сорбции указывают на то, что структура нитроцеллюлозы подвергается превращению, обусловленному переходом надмолекулярных образований из кристаллического первичного состояния в аморфное и наоборот. Причем, чем больше порция паров, тем быстрее набухает полимер. Подвижность надмолекулярных образований возрастает. Первичная кристаллическая фаза переходит в аморфное состояние с увеличением емкости полимера. При достижении максимума величины сорбции в присутствии растворителя происходит образование вторичной упорядоченной кристаллической надмолекулярной более плотной структуры. Система переходит в равновесное состояние с вытеснением сорбата [6].

Если сорбат является очень активным растворителем полимера, то вслед за понижением величины сорбции начинается постепенное разрыхление и растворение материала в сорбате. Несовпадение изотерм диффузионного равновесия при сорбции и десорбции (рис. 3) объясняется следующим. При набухании полимера происходит перестройка его молекул, сопровождаемая разрывом временных связей [7] и увеличением в результате этого сорбционной емкости полимера. Если система остается при постоянной температуре, то

вследствие более медленно протекающих процессов релаксации по сравнению со временем десорбции полимер может не восстановить полностью свою структурную конфигурацию, часть модифицированной структуры сохраняется. Это происходит потому, что с уменьшением концентрации растворителя увеличивается жесткость молекул полимера, препятствующая протеканию релаксационных процессов. Поскольку с увеличением температуры процессы релаксации ускоряются, то временное повышение температуры системы приводит к восстановлению ее структуры и сорбционных свойств.

ЭФФЕКТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ

Перенос массы в коллоидных капиллярно-пористых материалах осуществляется в результате суммарного действия механизмов, характерных как для непористых, так и для капиллярно-пористых материалов, учитывающий соответственно изотермический массоперенос и термодиффузию, оба названных эффекта плюс молярный перенос (при сушке и десорбции).

Коллоидные капиллярно-пористые полимерные материалы по своим структурным свойствам занимают промежуточное положение между непористыми и капиллярно-пористыми материалами, что предопределяет промежуточность их диффузионных свойств. В общем случае эффективный коэффициент диффузии для конкретной системы является функцией концентрации распределяемого вещества (u), температуры (T) и структуры материала.

$$D_0 = f(u, T, \sum S_i), \quad (1)$$

где $\sum S_i$ – параметры, характеризующие структуру.

Параметрами, характеризующими структуру, для нитроцеллюлозы являются: общая пористость (ϵ), эквивалентный определяющий радиус пор ($r_{\text{опр}}$), а также степень кристалличности (χ) и температура стеклования ($T_{\text{ст}}$), которые зависят от концентрации этилового спирта.

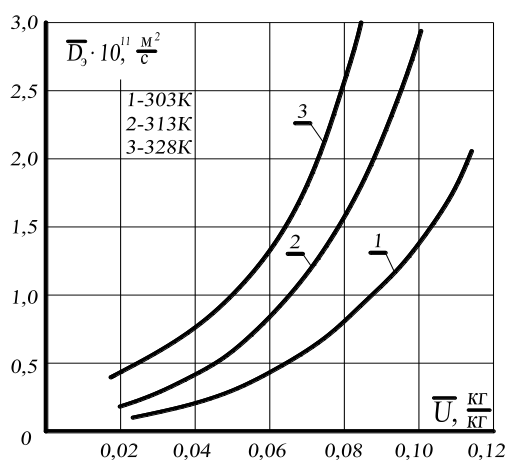


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии D_0 от массового содержания u при сушке листовой нитроцеллюлозы от этилового спирта

Следовательно, зависимость (1) может быть представлена в виде:

$$D_0 = f(u, T, \epsilon, \chi(u)). \quad (2)$$

Для определения эффективных коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ в полимере наиболее полную и достоверную информацию дает определение полей концентраций. Из полей концентраций этилового спирта при сушке нитроцеллюлозы рассчитали эффективные коэффициенты диффузии в исследованной области температур (303–328 К) и массовых содержаний (0,01–0,12 кг/кг сухого материала). На рис. 4 приведены опытные значения коэффициента диффузии этилового спирта в нитроцеллюлозе в виде зависимости $D_0 = f(u)_t$.

Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии этилового спирта в нитроцеллюлозе подчиняется закону Аррениуса.

$$D_0 = D_{\infty, u} \exp \left[- \frac{E_{D, u}}{R^* T} \right], \quad (3)$$

где $D_{\infty, u}$ – предэкспоненциальный множитель, $\text{м}^2/\text{с}$; $E_{D, u}$ – энергия активации диффузии, $\text{Дж}/\text{моль}$; $R^* = 8,314$ – универсальная газовая постоянная, $\text{кДж}/\text{кмоль К}$; T – температура, К .

В рассматриваемой системе в уравнении (3): $E_{D, u} = 41 \cdot 10^3$ $\text{кДж}/\text{кмоль}$; при $u \leq 0,03$ $\text{кг}/\text{кг}$; $D_{\infty, u} = 10,2 \cdot 10^{-6} \times \exp(16,00 \cdot u)$; при $u \geq 0,03$ $\text{кг}/\text{кг}$; $D_{\infty, u} = 5,4 \cdot 10^{-6} \times \exp(34,9 \cdot u)$.

Для учета влияния степени кристалличности χ и влагосодержания полимера на параметры $E_{D, u}$ и $D_{\infty, u}$ в уравнении (3) в [8] предложены эмпирические уравнения, полученные при обобщении опытных данных по коэффициентам диффузии воды в полимерах.

$$E_{D, u} = 7,8 \cdot 10^{-4} [1 - 0,475(1 - \chi)] \cdot (1 - 0,16 u / u_{\text{м.с.}}); \quad (4)$$

$$D_{\infty, u} = \exp [-11(1 - \chi) - 0,92 u / u_{\text{м.с.}}], \quad (5)$$

где χ – степень кристалличности полимера; $u_{\text{м.с.}}$ – максимальное сорбционное массовое содержание полимера, $\text{кг}/\text{кг}$ сухого материала.

В связи с тем, что общая пористость нитроцеллюлозы незначительна ($\epsilon = 0,04$ $\text{м}^3/\text{м}^3$), в т. ч. замкнутая пористость оценена в $0,03$ $\text{м}^3/\text{м}^3$, а микропоры, эффективный радиус которых $r_{\text{опр}} < 10^{-9}$ м, пористую структуру нитроцеллюлозы при расчете эффективного коэффициента учитываем параметром $[1 - \chi(u)]$ в формулах (4) и (5).

Представляет интерес проверить эти зависимости при диффузии этилового спирта в нитроцеллюлозе,

находящейся в высокоэластическом состоянии, по двум определяемым параметрам: степени кристалличности полимера и максимальному сорбционному влагосодержанию.

Из сопоставления коэффициентов диффузии, рассчитанных по уравнениям (3); (4); (5) и экспериментально полученных из полей концентраций (рис. 4), было установлено, что средняя относительная погрешность вычислений составляет $\pm 50\%$.

Таким образом, эти расчеты показали, что зависимости (4) и (5) справедливы только для диффузии воды в полимерах и не могут быть использованы для расчета коэффициента диффузии других веществ в них.

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА СУШКИ

На диффузию в полимерах значительно влияет степень кристалличности полимера. Считается, что молекулы диффундируют преимущественно через поры и аморфную часть полимера, а диффузионную проводимость кристаллической фазы принимают равной нулю.

Уравнение (3) позволяет определить значения эффективного коэффициента диффузии при расчете кинетики сушки полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии ($T > T_{ст}$). Температура стеклования ($T_{ст}$) зависит от массовой доли растворителя в полимере (рис. 2), поэтому процесс сушки этого материала, находящегося в высокоэластическом состоянии, от этилового спирта предлагается проводить в три ступени:

I ступень при температуре $T = 303\text{ K}$ в интервале изменения содержания этилового спирта в нитроцеллюлозе $\bar{u}$ от 0,12 до 0,08 кг/кг;

II ступень — $T = 313\text{ K}$, $\bar{u}$ от 0,08 до 0,04 кг/кг;

III ступень — $T = 328\text{ K}$, $\bar{u}$ от 0,04 до 0,01 кг/кг.

Полученные опытные данные по диффузионному равновесию и коэффициентам диффузии этилового спирта в нитроцеллюлозе были использованы для апробации расчета кинетики ее сушки, проводимой в три вышеизложенные ступени. Расчет выполняли зональным методом [8] с разбиением всего диапазона массосодержаний этилового спирта в материале на ряд концентрационных зон и определения времени τ_i изменения массосодержания в ней от начального до конечного значений по решению линейного дифференциального уравнения диффузии и последующего суммирования значений τ_i по всем выбранным « m » концентрационным зонам:

$$\tau = \sum_{i=1}^m \tau_i. \text{ Результаты такого расчета со-}$$

поставлены с опытными кривыми сушки, из которого следует, что полученные данные по диффузионному равновесию и коэффициентам диффузии этилового спирта в нитроцеллюлозе и использованный для расчета зональный метод обеспечивают необходимую для инженерной практики точность вычислений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены структурные характеристики нитроцеллюлозы. Установлена величина общей пористо-

сти, определяющий радиус пор, удельная поверхность открытых пор. Обнаружено двухфазное строение полимера и наличие замкнутых макропор в полимере, определена величина линейной усадки. Установлено, что структурные характеристики нитроцеллюлозы изменяются в зависимости от массосодержания этилового спирта. Полученные данные по структуре и усадке позволяют идентифицировать полимер как коллоидный капиллярно-пористый материал.

2. Исследована кинетика сорбции, десорбции и изотермического равновесия в системе нитроцеллюлоза — этиловый спирт, показано, что процессы массопереноса сопровождаются эффектами, имеющими переходный характер из S-образного типа в экстремальный с увеличением интервала изменения концентрации в материале.

3. Исследованы поля концентраций растворителя в полимере при сушке, определены концентрационные зависимости эффективного коэффициента диффузии при различных температурах, необходимые для расчета кинетики сушки полимера.

4. Сравнение расчетных и экспериментальных кинетических кривых сушки позволяет рекомендовать зональный метод расчета кинетики процесса сушки в три ступени, учитывая структурные характеристики нитроцеллюлозы, находящейся в высокоэластическом состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
2. Плачев Т.Г. Ртутная порометрическая установка П-3М. Л.: Ленингр. техн. ин-т им. Ленсовета, 1968. 22 с.
3. Глазов В.Н., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1969. 248 с.
4. Панков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 232 с.
5. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
6. Степанов В.П. Деформация и разрушение полимеров // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 95.
7. Barer R., Barrie J., Slater J. // J. Polymer Sci. 1957. V. 23. P. 315-322.
8. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Колос С, 2010. 478 с.

Поступила в редакцию 18 ноября 2011 г.

Klimov A.M., Rudobashta S.P., Teplykov Yu.A., Nechayev V.M. KINETIC LAWS AT DRYING OF POLYMERS WITH CHANGING STRUCTURE

Investigation results of nitrocellulose structure, diffusion balance (absorption, de-absorption) and mass exchange characteristics are elaborated. Moreover, the peculiarities of polymer structure with the influence on the drying process choice are found out while researching. As a result of it the recommendation on a kinetics calculation is suggested.

Key words: nitrocellulose; structure; porosity; crystalline phase; vitrification temperature; diffusion balance; efficient diffusion coefficient; drying; kinetics calculation.