

В. Б. Репин, А. С. Балыбердин, А. Ф. Махоткин,
Ф. Ш. Шарафисламов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАЧАЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПРОЦЕСС НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Ключевые слова: эфиры целлюлозы, математическая модель.

Представлена математическая модель набухания эфиров целлюлозы с учетом химической кинетики процесса этерификации целлюлозы азотной кислотой.

Keywords: cellulose ethers, a mathematical model.

A mathematical model of swelling of cellulose esters with chemical kinetics of the esterification of cellulose with nitric acid.

Синтез эфиров целлюлозы сопровождается замещением атома водорода гидроксильной группы на целевой фрагмент. Однако доступность гидроксильных групп в исходном сырье различна из-за структурной неоднородности целлюлозы. Наряду с аморфными областями в ней присутствуют кристаллиты. Поэтому для получения химически однородного продукта реакционная смесь должна разрушать (растворять) кристаллиты.

Процесс растворения полимера предваряется стадией его набухания. При этерификации целлюлозы изменяется химический состав полимера, вследствие чего изменяется растворяющая способность и степень набухания полимера.

Исследования по этому вопросу показали [1,2], что водный раствор азотной кислоты (без использования в смеси серной кислоты) растворяет низкозамещенные нитраты целлюлозы и не растворяет высокозамещенные нитраты целлюлозы. Это свойство позволяет получать химически однородный продукт. Однако если время набухания существенно меньше характерного времени химической реакции, то процесс этерификации завершается в гомогенной фазе в виде геля, что является не технологичным, поскольку затрудняет разделение отработанных кислот и целевого продукта [2].

В работе [3] сформулирован критерий, определяющий критические параметры процесса этерификации, при которых целевой продукт является технологичным для дальнейшей переработки. Этим критерием является критерий Дамкеллера-Дьяконова [4], который представляет отношение характерного времени диффузии нитрующей смеси в полимерную матрицу (t_D) к характерному времени химической реакции этерификации целлюлозы ($t_{хим}$)

$$Da = t_D/t_{хим}.$$

Характерное время химической реакции ($t_{хим} \sim 1/k_{хим}$), как правило, не поддается предварительным теоретическим оценкам. С другой стороны характерное время набухания полимерной матрицы определяется процессом диффузии низкомолекулярного компонента, и в случае Фиковской диффузии этот параметр оценивается как

$$t_D = h^2/D,$$

где h – характерный минимальный размер объекта этерификации (минимальный размер частички целлюлозы участвующей в химическом процессе), D – коэффициент диффузии низкомолекулярного компонента в полимерную матрицу.

Учитывая эти рассуждения, критерий Дамкеллера-Дьяконова примет вид

$$Da = h^2 k_{хим}/D.$$

Анализ результатов кинетики нитрации ослуженной процессом набухания показал, что помимо критерия Дамкеллера – Дьяконова, динамика процесса определяется соотношением времени набухания на фоне ограничивающего его времени химического процесса, который переводит полимер в «не растворимое» состояние.

Поскольку высокозамещенные нитраты целлюлозы не растворимы в водных растворах азотной кислоты, то время набухания должно зависеть от времени нахождения полимера в зоне набухания. А эта величина определяется исходным состоянием полимера.

Целью настоящей работы является моделирование влияния начальной степени замещения полимера на процесс его набухания при этерификации целлюлозы водным раствором азотной кислоты.

Уравнение, описывающее процесс ограниченного набухания полимера, имеет вид (закон Нойеса – Витни) [5]

$$dQ/dt = k_D(m-Q). \quad (1)$$

Здесь Q – количество растворителя, удерживаемое полимером, m – величина предельного набухания (т.е. максимальное количество растворителя «проникающего» в полимер), k_D – кинетическая константа, величина которой обратно пропорциональна времени релаксации процесса набухания.

Кинетика этерификации нитратов целлюлозы описывается уравнением [6]

$$\gamma(t) = \gamma_P + (\gamma_0 - \gamma_P)\exp(-k_{хим}t) \quad (2)$$

Здесь γ_0 – исходная степень замещения НЦ, γ_P – равновесная степень замещения НЦ, $k_{хим}$ – константа химической реакции.

Принимая, что величина предельного набухания (m) описывается параболической зависимостью степени набухания от степени замещения нит-

ратов целлюлозы

$$m = m_0 + A\gamma(t) - B\gamma^2(t). \quad (3)$$

Тогда уравнение ограниченного набухания полимера примет вид

$$dQ/dt = k_D [C_1 + C_2 \exp(-k_X t) - C_3 \exp(-2k_X t) - Q] \quad (4)$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned} C_1 &= m_0 + A\gamma_P - B\gamma_P^2, \\ C_2 &= (\gamma_0 - \gamma_P)(A - 2B\gamma_P), \\ C_3 &= B(\gamma_0 - \gamma_P)^2 \end{aligned}$$

Решением уравнения (4) является:

$$Q = C_1[1 - \exp(-k_D t)] + C_2[k_D/(k_D - k_X)][\exp(-k_X t) - \exp(-k_D t)] - C_3[k_D/(k_D - 2k_X)][\exp(-2k_X t) - \exp(-k_D t)] \quad (5)$$

На рисунке 1 приведена графическая иллюстрация уравнений (2) и (5) для ситуации, когда начальная степень замещения $\gamma_0 = 0$, равновесная степень замещения $\gamma_P = 2,75$ и характерное время химической реакции равно характерному времени процесса диффузии, т.е. $Da = 1$.

Расчеты показали, что изменение степени замещения нитратов целлюлозы является монотонной функцией времени процесса. С другой стороны, степень набухания полимера изменяется экстремально, т.е. в начальной стадии процесса происходит увеличение степени набухания вплоть до величины ($Q = 23,0$) и по достижении определенной степени замещения нитратов целлюлозы ($\gamma = 2,19$) набухание сменяется высасыванием полимера из раствора.

На рисунке 2 представлено влияние начальной степени замещения нитратов целлюлозы на величину максимально достижимого набухания. По мере увеличения начальной степени замещения величина максимального набухания снижается. Такое поведение объясняется тем, что по мере увеличения начальной степени замещения уменьшается время пребывания полимера в зоне повышенной растворимости. Это время определяется не только скоростью химического превращения полимера, но и начальной степенью замещения нитратов целлюлозы.

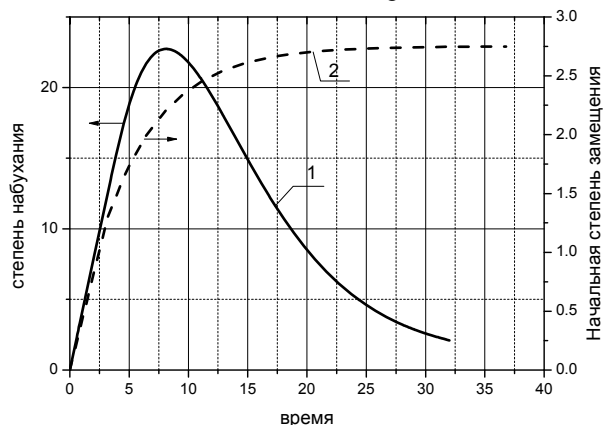


Рис. 1 - Зависимость степени набухания полимера(1) и степени замещения нитратов целлюлозы (2) от времени процесса. ($k_D = k_{хим}$, $\gamma_P = 2,75$)

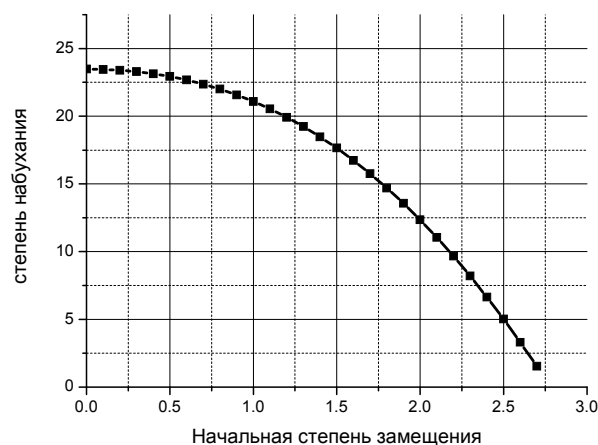


Рис. 2 - Влияние начальной степени замещения полимера на величину максимального набухания. ($k_D = k_{хим}$, $\gamma_P = 2,75$)

Отметим, как показывает рисунок 2, что в процессе этерификации происходит более чем 20-ти кратное увеличение объема области занятой полимером по сравнению с исходным. В этом случае процесс завершится с образованием геля, что является не желательным для технологии дальнейшей переработки полученного продукта. Поэтому для определения области «технологичности» необходимо выбрать предельно допустимую степень максимального набухания, при которой не происходит образования геля.

В процессе набухания полимера происходит увеличение доли объема не занятого полимером, что резко увеличивает молекулярную подвижность полимерных цепочек. При этом полимер проходит три состояния: полимер в блоке, высокоэластичное состояние и, наконец, вязкотекучее состояние. В пределе, т.е. при переходе в истинный раствор, полимерные цепочки образуют автономные глобулярные структуры [7]. Если процесс образования глобул не завершился, т.е. полимер находится в высокоэластичном состоянии, то полимер при ухудшении совместимости с низкомолекулярным растворителем может восстановить исходную форму частички. Такие системы обладают затухающей памятью [8]. Величина характеризующая затухающую память определяется временем релаксации полимера $t_P = \eta/G_0$, где η – вязкость высококонцентрированного раствора полимера, G_0 – модуль упругости среды. Известно [8], что для высококонцентрированных растворов находящихся в высокоэластичном состоянии $G_0 \sim c^n$, а $\eta \sim c^5$, где c – концентрация полимера в растворе, а $n = (2 \div 3)$. Поскольку, время релаксации пропорционально концентрации раствора $t_P \sim c^N$, где $N = (3 \div 2)$, то по мере набухания полимера из-за снижения концентрации время релаксации также уменьшается, т.е. память жидкости становится более «короткой».

Критерием «длительности» памяти жидкости является критерий Деборы, представляющий собой отношение времени релаксации ко времени пребывания полимерного раствора в зоне повышенной растворимости t_C (т.е. в зоне термодинамической совместимости полимера и растворителя) – De

$= t_p / t_c$. Величина t_c определяется исходным состоянием полимера, которое в свою очередь определяется начальной степенью замещения полимера. Чем выше численное значение критерия Деборы, тем выше вероятность сохранения исходной формы частички полимера.

Таким образом, чем ниже величина предельно допустимой степени набухания, тем выше вероятность сохранения исходной формы частички полимера.

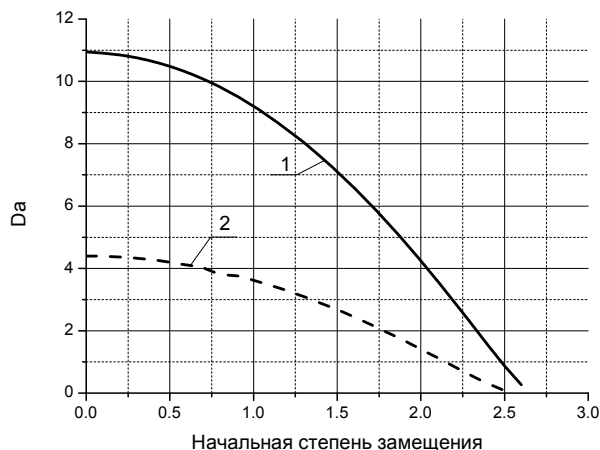


Рис. 3 - Зависимость критической величины критерия Дамкеллера-Дьяконова от начальной степени замещения нитратов целлюлозы ($\gamma_p = 2,75$)

На рисунке 3 представлено влияние начальной степени замещения нитратов целлюлозы на критическое значение критерия Дамкеллера-Дьяконова, при котором не происходит образования геля, и частички полимера сохраняют исходную форму. В области под кривой частички сохраняют исходную форму. Расчеты проводились для двух случаев – предельно допустимая степень набухания равна $Q = 5$ и $Q = 10$. Первый вариант расчета является более предпочтительным для подавления образования геля.

По мере увеличения начальной степени замещения критическое значение критерия Дамкеллера-Дьяконова уменьшается, т.е. все более мелкие частички полимера сохраняют исходную форму, предотвращая образование геля.

Таким образом, «технологичность» процесса нитрации целлюлозы определяется не только критерием Дамкеллера-Дьяконова, который является рамочным критерием очерчивающим область технологичности, но также определяется критерием Деборы, который учитывает релаксационные процессы, происходящие в высококонцентрированном растворе полимера в низкомолекулярном растворителе.

Литература

1. В.Б. Репин, А.Ф.Махоткин, А. С. Балыбердин, Ф.Ш.Шарафисламов. Особенности начальной стадии процесса этерификации целлюлозы азотной кислотой // Вестник КГТУ, 2011, т.14, № 8, с. 331-334.
2. Ю.Г. Ворожцов, В.В. Колокольников, А.Ф.Махоткин, В.Б.Репин, Ф.Ш.Шарафисламов. Механизм формирования пористой структуры нитратов целлюлозы на фазе этерификации. В сб. Материалы докладов международной научно-техн. Конференции «Современные проблемы технической химии», Казань, 2004, с.206-212.
3. В.Б.Репин, А.С.Балыбердин, А.Ф. Махоткин, Ф.Ш. Шарафисламов. Моделирование процесса набухания при синтезе нитратов целлюлозы с использованием водного раствора азотной кислоты // Вестник КГТУ, 2013, т.16, № 15, с. 24-27
4. Г.К. Дьяконов. Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов. М., Изд-во АН СССР, 1956, 202с.
5. А.А. Тагер. Физико-химия полимеров. Изд-во «Химия», М., 1968, 545с.
6. В. Б. Репин, А. Ф. Махоткин, Ф. Ш. Шарафисламов. Теория этерификации целлюлозы. В сб. Тр. межд.н.-т. и методич. конференц. «Современные проблемы специальной технической химии», Казань, 2007, КГТУ, 2007, 197-203.
7. Ю. М. Михайлов. Физикохимия флегматизированных порохов. Черноголовка. ИПХФ РАН, 2001, 200с.
8. Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин. Реология полимеров. М., Химия, 1977, 230 с.

© В. Б. Репин – к.ф.-м.н, доц. каф. физики КНИТУ; А. С. Балыбердин - к.т.н., доц. каф. оборудования химических заводов КНИТУ, alexbalyberdin@rambler.ru; Ф. Ш. Шарафисламов – к.т.н., зав. лаб. той же кафедры; А.Ф. Махоткин – д.т.н., профессор, зав. каф. оборудования химических заводов КНИТУ.