

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. Целью настоящей работы является разработка математической модели набухания эфиров целлюлозы с учетом химической кинетики. В качестве объекта исследования рассматривается процесс этерификации целлюлозы азотной кислотой. Уравнение, описывающее процесс ограниченного набухания полимера подчиняется закону Нойеса-Витни и имеет вид [1] $dQ/dt=k(m-Q)$ (1) Здесь Q – количество растворителя, удерживаемое полимером, m – величина предельного набухания (т.е. максимальное количество растворителя «проникающего» в полимер), k – кинетическая константа, величина которой обратно пропорциональна времени релаксации процесса набухания. При этерификации целлюлозы азотной кислотой, последняя выступает в роли сильного растворителя для низкозамещенных нитратов целлюлозы [2,3]. Однако, начиная с критической величины степени замещения ($\gamma^* \geq 2,4$) полимер не растворим. Следовательно, предельная величина набухания (m) является функцией степени замещения полимера. В первом приближении аппроксимируем эту зависимость линейной функцией текущей степени замещения $m(t) = m_0 - A\gamma(t)$ (2) Уравнение (2) описывает тот факт, что при достижении критической степени замещения набухание полимера не происходит. Это дает связь для величин m_0 и A в следующем виде $\gamma^* = 2,4 = m_0/A$ (3) Известно, что кинетика этерификации целлюлозы водным раствором азотной кислоты описывается уравнением первого порядка [4] $d\gamma/dt = k_x(\gamma_p\gamma)$ (4) здесь γ_p равновесная степень замещения, величина которой определяется массовой долей азотной кислоты в растворе (СВЕС) $\gamma_p = 1 + 2\beta/(1 + \beta)$ (5) $\beta = 1,31(63 - 81СВЕС)/(126(1 - СВЕС))$ (6) Решением уравнения (4) при начальных условиях $\gamma = 0$ при $t = 0$ является $\gamma(t) = \gamma_p[1 - \exp(-k_x t)]$ (7) Воспользовавшись полученным решением (7), а также соотношением (2), уравнение (1) запишется в виде $dQ/dt = k\{m_0 - A\gamma_p[1 - \exp(-k_x t)] - Q\}$ (8) решение которого при начальных условиях $Q = 0$ при $t = 0$, имеет вид $Q(t) = m_0[1 - \exp(-kt)] - A\gamma_p + (A\gamma_p/(k - k_x)) * [k * \exp(-k_x t) - k_x * \exp(-kt)]$ (9) Анализ полученного решения показывает, что при достижении равновесия ($t \rightarrow \infty$) предельное значение набухания составит величину $Q = m_0 - A\gamma_p$ Для высокозамещенных нитратов целлюлозы, когда $\gamma_p > \gamma^*$, количество растворителя, проникшее в полимерную матрицу, принимает с учетом соотношения (3) отрицательное значение, что лишено здравого смысла.

Воспользуемся упомянутым ранее свойством экстремальности процесса набухания. Такое свойство описывается параболической зависимостью степени набухания от степени замещения нитратов целлюлозы $m = m_0 + A\gamma(t) - B\gamma^2(t)$ (10) Максимум набухания (m_M) реализуется при степени замещения γ_M $\gamma_M = A/2B$ и равен $m_M = m_0 + A^2/4B$ Решением уравнения (1), с учетом соотношения (10) является: $Q = (m_0 + A\gamma_p - B\gamma_p^2)[1 - \exp(-kt)] + (k/(k - k_x))\gamma_p^* \cdot (2B\gamma_p - A) \cdot [\exp(-k_x t) - \exp(-kt)] - (k/(k - 2k_x)) \cdot B\gamma_p^2 [\exp(-2k_x t) - \exp(-kt)]$ (11) В полученном решении существуют две особые точки, когда $k = k_x$, а также когда $k = 2k_x$. Предельный переход показывает, что в обоих случаях решение является аналитической функцией, а именно При $k = k_x$ получим $Q = (m_0 + A\gamma_p - B\gamma_p^2)[1 - \exp(-kt)] + k\gamma_p^* \cdot (2B\gamma_p - A) \cdot t \cdot \exp(-kt) + B\gamma_p^2 [\exp(-2kt) - \exp(-kt)]$ (12) Для ситуации, когда $k = 2k_x$ запишем $Q = (m_0 + A\gamma_p - B\gamma_p^2)[1 - \exp(-kt)] + 2\gamma_p^* \cdot (2B\gamma_p - A) \cdot [\exp(-0,5kt) - \exp(-kt)] - kB\gamma_p^2 t \cdot \exp(-kt)$ (13) При анализе полученных решений задавались следующие численные значения для констант в законе (10) набухания нитратов целлюлозы: $m_0 = 1$, $A = 50$, $B = 18,2$ и $\gamma_p = 2,75$. Выбор этих значений обусловлен требованием, чтобы максимум набухания реализовывался при текущей степени замещения нитратов целлюлозы меньше чем 2,4. Кроме того необходимо чтобы максимальная степень набухания могла достигать значений более 30, что соответствует, по нашему мнению, переходу полимера в раствор, т.е. полному растворению. На рисунке 1 представлена графическая иллюстрация динамики процесса набухания нитратов целлюлозы для ситуации когда характерное время процесса набухания ($t = 1/k$) в сто раз меньше характерного времени химического превращения полимера ($t_{ХИМ} = 1/k_x$). Химическая реакция является «медленной» по сравнению с процессом набухания полимера. Кривая набухания проходит через максимум, величина которого равна $m = 35,34$, при этом текущая степень замещения нитратов целлюлозы равна $\gamma = 1,39$. Столь высокая степень набухания указывает на то, что полимер полностью растворяется. Дальнейшее увеличение текущей степени замещения полимера приводит к уменьшению растворимости и при $t \rightarrow \infty$ предельная степень набухания принимает равновесное значение равное $m = 0,86$. Столь малая степень набухания говорит о том, что в системе образуется гель. Рис. 1 Зависимость степени набухания полимера (1) и степени замещения нитратов целлюлозы (2) от времени процесса. ($k = 100k_x$) Рис. 2 Зависимость степени набухания полимера (1) и степени замещения нитратов целлюлозы (2) от времени процесса. ($k = k_x$) На рисунке 2 приведена динамика процесса набухания для ситуации, когда характерное время набухания сопоставимо с характерным временем химической реакции. Как и в предыдущем случае, на кривой набухания также наблюдается максимум, величина которого ($m = 23,02$) почти в полтора раза меньше чем для предыдущей ситуации. В дальнейшем степень набухания снижается также до равновесного значения равного $m = 0,86$. Следует ожидать, что и в этом случае процесс завершится с образованием геля. На рисунке 3 приведена динамика процесса набухания для

ситуации, когда характерное время набухания на два порядка больше характерного времени химической реакции, т.е. химическая реакция является «быстрой». В этой ситуации на кривой набухания отсутствует максимум. Кривая набухания представляет собой монотонную функцию от времени процесса. Предельная величина набухания составляет, также как и в предыдущих случаях, $m = 0,86$. Следует ожидать, что в этом случае полное растворение полимера не реализуется и частичка сохраняет исходную форму. Таким образом, если скорость химической реакции достаточно высокая и критическая степень замещения достигается быстрее чем переход полимерной системы из состояния геля к истинному раствору, то при завершении химического превращения растворимость полимера резко снижается, что сопровождается процессом высаживания полимера обратно на сохранившуюся полимерную матрицу. Экспериментально установлено, что величина критической степени замещения нитратов целлюлозы равна 2,4 [2,3].

Рис. 3 Зависимость степени набухания полимера (1) и степени замещения нитратов целлюлозы (2) от времени процесса. ($k=0,01\text{кх}$)

Время необходимое для полного растворения частицы определяется как $\tau_D = h^2/D$, а характерное время химической реакции, по прошествии которого растворение подавляется, пропорционально $\tau_X = 1/k$, то переход от полного растворения к осаждению определяется величиной критерия Дамкеллера-Дьяконова [5]: $Da = \tau_D / \tau_X = h^2 k_x / D$ где h – толщина частицы; D – коэффициент диффузии растворителя в полимер; k_x – константа скорости химической реакции. Если $Da \gg 1$, т.е. $\tau_D \gg \tau_X$, то полное растворение отсутствует и процесс этерификации сопровождается образованием плотной корочки на поверхности частицы НЦ (пергаментация) [6]. Если же $\tau_D \approx \tau_X$, т.е. $Da \approx 1$, то происходит полное растворение, приводящее в последующем к образованию геля. На рисунке 4 представлено влияние численного значения критерия Дамкеллера-Дьяконова (Da) на максимальную степень набухания полимера. По мере увеличения численного значения критерия Da величина максимального набухания снижается и при $Da > 10$ набухание не превышает значений m_5 , следовательно, полное растворение исходной частички полимера не происходит и частичка сохраняет исходную форму. Такая ситуация реализуется при этерификации целлюлозы предварительно изготовленной в форме бумажного листа толщиной $3 \cdot 10^{-4}\text{м}$. Если же исходный размер частички целлюлозы маленький (например, диаметр волокна целлюлозы составляет величину порядка $2 \cdot 10^{-5}\text{м}$), то этерификация волокнистого сырья сопровождается образованием геля, что затрудняет дальнейшую переработку нитратов целлюлозы [6].

Рис. 4 Зависимость максимальной степени набухания (1) и времени достижения максимального набухания (2) от критерия Дамкеллера-Дьяконова

Текущая степень замещения, при которой реализуется максимум набухания, увеличивается по мере увеличения критерия Da . Время процесса необходимое для достижения максимума набухания снижается по

мере увеличения критерия Da , но при значении $Da = 67$ и более время достижения максимума набухания увеличивается, а при $Da = 81,44$ это время стремится к бесконечности. Последнее означает, что на кривой набухания отсутствует максимум. Можно утверждать, что при $Da > 81,44$ процесс образования геля будет подавлен. Задавая значение критерия Da можно управлять толщиной более плотного слоя из нитратов целлюлозы на поверхности частички, регулируя тем самым пористость и плотность частичек НЦ. Т.е. можно осуществлять структурный синтез уже на фазе этерификации целлюлозы. Например, температурная зависимость коэффициента диффузии D и константы скорости реакции k_x описывается уравнением Аррениуса, тогда зависимость критерия Дамкеллера от температуры примет вид: $Da = h^2 k_x / D \exp[-(E_{хим} - E_{дифф}) / RT]$. Изменяя температуру процесса можно регулировать одновременно не только скорость химической реакции, но и скорость диффузии растворителя в полимер и формировать на этой основе частицу нитратов целлюлозы с заданными структурными свойствами. Экспериментально показано [3], что при понижении температуры процесса этерификации с $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ пористость частичек НЦ уменьшается в 2,5 раза.