

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПО СТРУКТУРНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ПОЛИМЕРОВ

С.П. Рудобашта¹, А.М. Климов², Ю.А. Тепляков³, В.М. Нечаев⁴

*Кафедры: «Теплотехника и энергообеспечение предприятий»,
ФГБОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет
имени В.П. Горячкина» (1); «Технологии пищевых продуктов» (2),
«Прикладная геометрия и компьютерная графика» (3),
«Технологические процессы и аппараты» (4), ФГБОУ ВПО «ТГТУ»;
mmf@nnn.tstu.ru*

Представлена членом редколлегии профессором С.В. Мищенко

Ключевые слова и фразы: нитроцеллюлоза; пористость; степень кристалличности; структура; сушка; экстрагирование; эффективный коэффициент диффузии.

Аннотация: Исследованы структурные характеристики нитроцеллюлозы и внутренний массоперенос при сушке от этанола. Предложена зависимость для расчета эффективного коэффициента диффузии с учетом структурных характеристик нитроцеллюлозы.

Одним из проблемных вопросов расчетной практики массообменных процессов является знание физических закономерностей массопереноса и информация о кинетических коэффициентах. Разработаны различные математические модели [1–6], описывающие влияние структуры и массосодержания (концентрации) распределяемого вещества на эффективный коэффициент диффузии в твердой фазе. Тем не менее имеются еще значительные трудности в расчете последнего, что вызывает необходимость его экспериментального определения.

подавляющее большинство методов расчета эффективного коэффициента диффузии разработано и используется для капиллярно-пористых материалов, если известны значения коэффициента свободной диффузии в газовой среде или растворе и ряд характеристик пористой структуры материала: общая пористость ϵ_m ; размер пор r_k ; интегральная и дифференциальная функции распределения пор по радиусам; коэффициент извилистости пор T_i ; коэффициент формы (гофрировки) пор μ_r . Наши исследования [7, 8] и литературные данные других авторов [4, 5] показали, что такие факторы, как T_i и μ_r , могут быть рассчитаны из дифференциальной функции распределения пор по размерам и по основному параметру материала – общей пористости ϵ_m .

Массоперенос распределяемого вещества в непористых (в кинетическом и сорбционном отношениях) полимерных материалах отличается двумя особенностями: 1) материал, как правило, состоит из аморфной и кристаллической фаз, резко различающихся по своим диффузионным свойствам. Диффузия молекул осуществляется, в основном, через аморфную часть полимера, тогда как диффу-

зионная проводимость кристаллитов пренебрежимо мала; 2) миграция распределяемого компонента осуществляется путем диффузии его молекул не по жестко фиксированным порам, а через «окна» в матрице полимера, которые хаотически появляются и исчезают вследствие теплового движения сегментов макромолекул, в соответствии с законами вероятности. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в непористых полимерных материалах хорошо аппроксимируется уравнением Аррениуса

$$D_{\varepsilon u} = D_{\varepsilon \infty u} \exp(-E_{D,u}/R^*T), \quad (1)$$

где $D_{\varepsilon u}$ – эффективный коэффициент диффузии в материале, $\text{м}^2/\text{с}$; $D_{\varepsilon \infty u}$ – эффективный коэффициент диффузии в материале формально при $T \rightarrow \infty$, $\text{м}^2/\text{с}$; $E_{D,u}$ – энергия активации диффузии в полимере, $\text{Дж}/\text{кмоль}$; $R^* = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ – универсальная газовая постоянная.

Проведенные нами исследования [9] показывают, что основным параметром структуры непористых полимеров, оказывающим влияние на диффузию распределяемого вещества в нем, является объемная доля аморфной фазы $\varepsilon_{\text{ам}}$ которую можно оценить как $\varepsilon_{\text{ам}} = 1 - \chi$, где χ – степень кристалличности полимера. Эту величину можно рассматривать в качестве некоторого, хотя и неполного, аналога общей пористости в капиллярно-пористых материалах $\varepsilon_{\text{м}}$. В соответствии с этим эффективный коэффициент диффузии низкомолекулярного вещества в частично закристаллизованном полимере при его массосодержании u можно рассчитать по соотношению

$$D_{\varepsilon u} \approx D_{\varepsilon u \text{ ам}} \varepsilon_{\text{ам}} \approx D_{\varepsilon u \text{ ам}} (1 - \chi), \quad (2)$$

где $D_{\varepsilon u \text{ ам}}$ – эффективный коэффициент диффузии в аморфном полимере с нулевой степенью кристалличности, $\text{м}^2/\text{с}$.

Для учета влияния степени кристалличности χ и массосодержания полимера на параметры $E_{D,u}$ и $D_{\varepsilon \infty u}$ в уравнении (1) предложены эмпирические зависимости [10], полученные при обобщении опытных данных по коэффициентам диффузии воды в полимерах:

$$E_{D,u} = 7,8 \cdot 10^{-4} [1 - 0,475 (1 - \chi)] (1 - 0,16 u/u_{\text{макс}}); \quad (3)$$

$$D_{\varepsilon \infty u} = \exp[-11 (1 - \chi) - 0,92 u/u_{\text{макс}}], \quad (4)$$

где $u_{\text{макс}}$ – максимальное сорбционное массосодержание полимера, $\text{кг}/\text{кг}$ твердой фазы.

Диффузия молекул какого-либо вещества в полимере осуществляется путем их перескока из одного положения локального равновесия в другое через появляющиеся «окна» в матрице полимера. Для осуществления этого акта вблизи молекулы должно появиться «окно» площадью $f \geq 0,785 d_{\text{диф.в}}^2$, где $d_{\text{диф.в}}$ – диаметр молекулы диффундирующего вещества. В соответствии с этими представлениями эффективный коэффициент диффузии, при прочих равных условиях, должен быть обратно пропорционален диаметру молекул диффундирующего вещества и, следовательно, можно записать: $D_{\varepsilon u \text{ в}} = a D_{\varepsilon \text{H}_2\text{O} u}$, где $a = d_{\text{H}_2\text{O}}^2 / d_{\text{диф.в}}^2$; $D_{\varepsilon u \text{ H}_2\text{O}}$ – эффективный коэффициент диффузии молекул воды, $\text{м}^2/\text{с}$; $d_{\text{H}_2\text{O}}$ – диаметр молекул воды, м .

Коэффициенты $D_{\infty u}$ рассчитывали по уравнению (5), в котором величины $D_{\infty u}$ и $E_{D,u}$ определяли по соотношениям (3) и (4). Поскольку они получены для диффузии молекул воды, то для учета размеров других диффундирующих молекул введен корректирующий множитель $a = d_{\text{H}_2\text{O}}^2 / d_{\text{диф.в.}}^2$, который при сушке от воды смачивающихся полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, равен единице. Было найдено, что при экстрагировании низкомолекулярного соединения из поликапроамида $a = 0,54$.

С учетом корректирующего множителя a перепишем уравнение (1) в виде

$$D_{\infty u} = aD_{\infty u} \exp\left(-\frac{E_{D,u}}{R^*T}\right). \quad (5)$$

В качестве примера на рис. 1 приведено сравнение расчетных и экспериментальных концентрационно-температурных зависимостей эффективных коэффициентов при сушке от воды полиамида 66 ($\chi = 0,7$), поликапроамида ($\chi = 0,35$) и экстрагирования из поликапроамида.

В данной работе приведены результаты изучения закономерностей внутреннего массопереноса в коллоидных капиллярно-пористых полимерных материалах при сушке их от жидкостей, являющихся активными растворителями по отношению к твердой фазе. Типичным примером может служить сушка нитроцеллюлозы от этанола. На первом этапе с целью идентификации структуры материала и его состояния изучили структурно-сорбционные и термомеханические свойства. Исследование структуры сорбционным методом (по поглощению паров воды, не абсорбируемых матрицей полимера) и методом ртутной порометрии выявило наличие в материале пор. Пористость нитроцеллюлозы по сорбционным данным составляет $0,031 \text{ м}^3/\text{м}^3$, а по ртутно-порометрическим, в процессе которых происходит проникновение ртути в замкнутые поры – $0,036 \text{ м}^3/\text{м}^3$, то есть объем замкнутых пор может быть оценен в $0,005 \text{ м}^3/\text{м}^3$, что составляет 14 % от общей пористости. Определяющий радиус транспортных пор по данным сорбционных измерений равен $\sim 30 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, а их радиус в устье (у поверхности тела) согласно ртутно-порометрическим измерениям равен $\sim 55 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Емкость адсорбционного монослоя по воде $u_m = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ кг/кг}$ сорбента. Удельная поверхность открытых пор, измеренная по низкотемпературной ад-

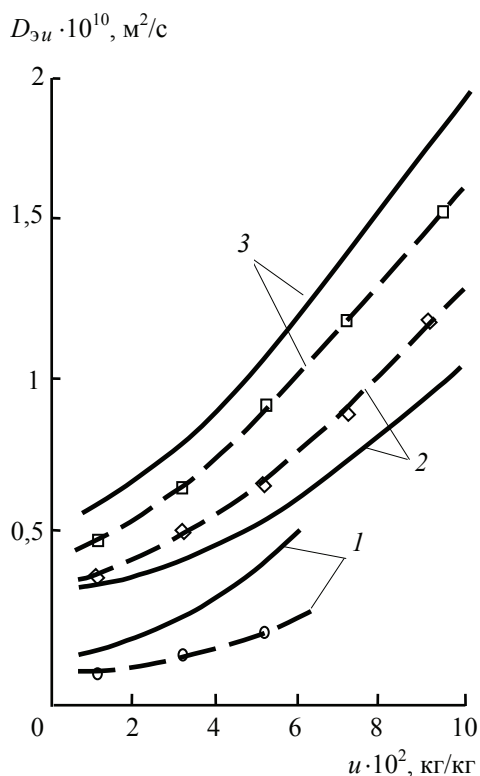


Рис. 1. Зависимости $D_{\infty u} = f(u)$, при сушке от воды (1, 3) и при экстрагировании (2): 1 – полиамид 66 ($T = 373 \text{ К}$); 2 – поликапроамид ($T = 412 \text{ К}$); 3 – поликапроамид ($T = 423 \text{ К}$); — — — — экспериментальные данные; — — — — расчет по формулам (3) – (5)

сорбции азота с расчетом по методу БЭТ, равна $26,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Из чего можно сделать заключение, что нитроцеллюлоза может быть отнесена к классу коллоидных капиллярно-пористых тел по классификации [6] с микрокапиллярами (определяющий размер пор $r_{\text{опр}} < 10^{-7} \text{ м}$).

Известно, что характер диффузии низкомолекулярных веществ в полимере во многом зависит от того, в каком физическом состоянии последний находится – стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем [11]. Ввиду отсутствия этих данных для нитроцеллюлозы были проведены соответствующие измерения термомеханическим методом [12].

На рисунке 2 приведены зависимости температур стеклования и деструкции нитроцеллюлозы от массовой доли этанола в материале. С увеличением концентрации спирта обе температуры снижаются, что объясняется ослаблением межмолекулярных связей полимера. Кривая 1 разграничивает области застеклованного ($T < T_{\text{ст}}$) и высокоэластического ($T > T_{\text{ст}}$) состояний полимера. Кривая 2 определяет верхнюю допустимую температуру нагрева материала в процессе сушки, при ее превышении в структуре полимера возникают пузыри пара. Исследования показали, что температурным условиям сушки нитроцеллюлозы в производстве соответствует высокоэластическое и стеклообразное состояние этого полимера.

Проведены исследования структуры этого материала микроскопическим методом. Обнаружено двухфазное строение полимера (кристаллическая и аморфная фазы) и подтверждено наличие замкнутых микропор в листовой нитроцеллюлозе. Расчеты кристаллической фазы полимера планиметрическим методом, по микрофотографии структуры нитроцеллюлозы, увеличенной в 600 раз, показали, что степень кристалличности изменяется в пределах $\chi = 0,4 \dots 0,78$, при изменении массосодержания от 0,11 до 0,01 (кг / кг твердой фазы).

Для определения эффективных коэффициентов диффузии этанола в нитроцеллюлозе снимали поля массосодержаний при сушке на пластинах толщиной 3 и 4 мм при температурах 303 и 313 К. Эксперимент заключался в сушке пластин одинаковой толщины в воздушном термостате при заданной температуре. В нужный момент времени одну из пластин извлекали, в центре ее на штампе вырубали три таблетки, которые разрезали на восемь слоев параллельно плоскости листа и каждый слой анализировали на содержание этанола. Сушка листовой нитроцеллюлозы происходит крайне медленно ввиду большой величины внутридиффузионного сопротивления и низких температур процесса.

На рисунке 3 приведены поля массосодержаний для одного из опытов. Как видно, они имеют обычный для полей массосодержаний при сушке вид, необычным является лишь медленное – в течение всего времени сушки – понижение поверхностного массосодержания в образце, тогда как в соответствии с условием $Bi_m \rightarrow \infty$ оно должно сразу после начала процесса принять равновесное значение и сохранять его в ходе всего процесса сушки, проводимой при постоянных параметрах внешней среды.

Медленное установление десорбционного равновесия на поверхности

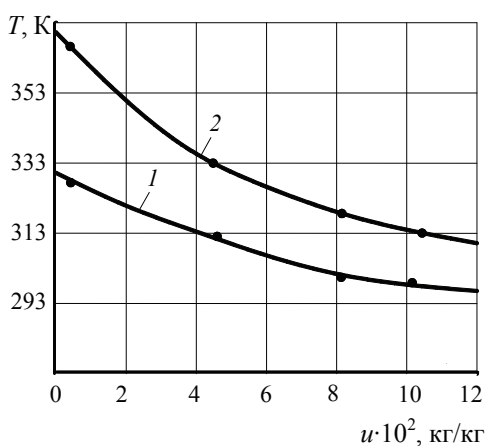


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования (1) и деструкции (2) от массосодержания этанола в нитроцеллюлозе

раздела фаз следует объяснить напряженным состоянием полимера: под действием набухшего центрального ядра его поверхностные слои испытывают растягивающие усилия, что препятствует десорбции растворенных в матрице полимера молекул этанола, возникают диффузионные затруднения внутри полимера. Из полей массосодержаний этанола при сушке нитроцеллюлозы рассчитали эффективные коэффициенты диффузии, на рис. 4 приведены опытные значения $D_{эu} = f(u)$. Было найдено, что в области температур 303 и 313 К и массосодержаний 0,01...0,11 кг/кг твердой фазы температурная зависимость коэффициента диффузии этанола в нитроцеллюлозе подчиняется закону Аррениуса (1).

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 , структуры материала и может быть представлен в виде

$$D_{эu} = f[u, T, \varepsilon_m, \chi(u)]. \quad (6)$$

Представляет интерес проверить применимость зависимостей (3) – (5) для расчета $D_{эu}$ при диффузии этанола в нитроцеллюлозе, находящейся в высокоэластическом и стеклообразном состояниях, по двум определяемым параметрам: сте-

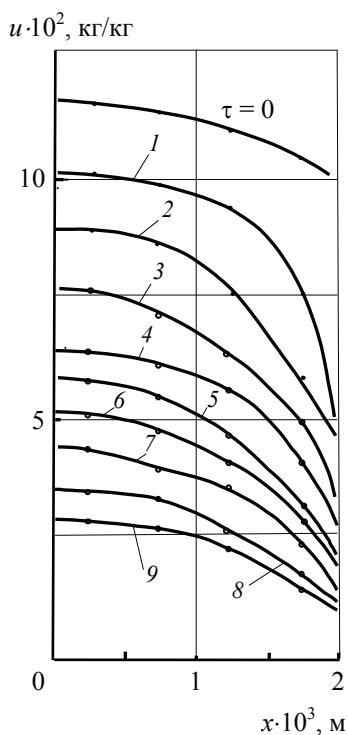


Рис. 3. Поля массосодержания при сушке листовой нитроцеллюлозы от этанола:
 $(2 \delta = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}) T = 313 \text{ К}$
 $\tau = 10^{-4} \text{ с}$: 1 – 4,32; 2 – 8,64; 3 – 17,28;
 4 – 25,92; 5 – 34,56; 6 – 43,20;
 7 – 60,48; 8 – 86,40; 9 – 161,28

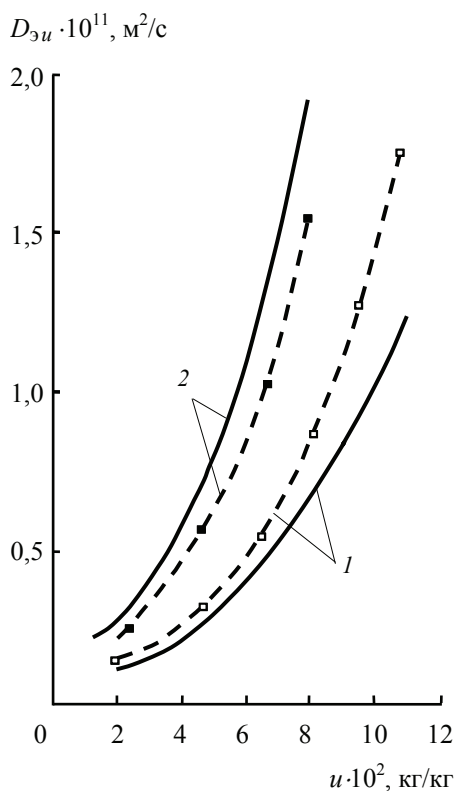


Рис. 4. Зависимости $D_{эu} = f(u)$ при $T = 303 \text{ К}$ (1) и $T = 313 \text{ К}$ (2):
 сплошные линии – расчет по формулам (3), (4), (7)

пени кристалличности полимера χ , максимальному сорбционному массосодержанию u_{\max} с корректирующим множителем a в уравнении (5).

Из сопоставления эффективных коэффициентов диффузии, рассчитанных по уравнениям (3) – (5) и экспериментально полученных из полей массосодержаний (см. рис. 4) было найдено значение $a = 7,0$ и аппроксимирующая формула для диффузии этанола в нитроцеллюлозе, таким образом, может быть записана в виде

$$D_{эu} = 7,0 D_{э\infty u} \exp\left(-\frac{E_{D,u}}{R^*T}\right). \quad (7)$$

Средняя относительная погрешность вычислений $D_{эu}$ по уравнениям (3), (4), (7) составляет ± 20 %. В связи с тем что общая пористость нитроцеллюлозы незначительна, то ее не выделяли в уравнении (6) в качестве отдельного параметра.

Корректирующий множитель a в уравнении (7), в данном случае учитывает не только отличие диаметра диффундирующих молекул этанола от диаметра молекул воды, но и наличие пор в материале, облегчающих диффузию.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных эффективных коэффициентов диффузии (см. рис. 4) позволяет распространить расчетные зависимости (3), (4), (7) на застеклованный полимер (см. рис. 2) ($u < 0,075$ кг/кг при $T = 303$ К; $u < 0,04$ кг/кг при $T = 313$ К): как следует из рис. 4, уменьшение массосодержания ниже значений $u_{ст}$ при указанных температурах не приводит к изменению зависимостей $D_{эu} = f(u)_T$. Это объясняется сравнительно небольшой разницей температур ($T_{ст} - T \leq 12$ К).

Уравнения (3), (4), (7) имеют вполне определенный физический смысл, носят полуэмпирический характер и требуют минимальной информации о структуре полимера и его сорбционных свойствах. Вычисленные по этим уравнениям концентрационно-температурные зависимости коэффициентов диффузии удовлетворительно аппроксимируют экспериментальные данные.

Заключение

1. Проанализировано влияние структуры твердой фазы на эффективный коэффициент диффузии, показана возможность его расчета по основным параметрам: общей пористости ϵ_m для капиллярно-пористых материалов и степени кристалличности χ для непористых полимерных материалов соответственно.

2. Определены структурные характеристики нитроцеллюлозы. Установлена величина общей пористости, определяющая радиус пор, удельная поверхность открытых пор. Выявлено, что структурные характеристики нитроцеллюлозы изменяются в зависимости от массосодержания этанола. Полученные данные по структуре этого полимера позволяют идентифицировать полимер как коллоидный капиллярно-пористый материал и определять температурный режим сушки.

3. Экспериментально исследованы поля массосодержаний этанола в нитроцеллюлозе при сушке, из которых определены концентрационные зависимости эффективного коэффициента диффузии при различных температурах.

4. Предложена зависимость, позволяющая прогнозировать значение эффективного коэффициента диффузии при сушке нитроцеллюлозы от активного растворителя – этанола по двум параметрам структуры полимера: степени кристалличности и максимальному сорбционному массосодержанию полимера.

Список литературы

1. Хейфец, Л.И. Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. – М. : Химия, 1982. – 319 с.
2. Аксельруд, Г.А. Массообмен в системе твердое тело – жидкость / Г.А. Аксельруд. – Львов : Изд. Львов. ун-та, 1970. – 188 с.
3. Рейтлингер, С.А. Проницаемость полимерных материалов / С.А. Рейтлингер. – М. : Химия, 1974. – 272 с.
4. Саттерфилд, Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе / Ч.Н. Саттерфилд ; пер. с англ. А.Р. Брун-Цехового. – М. : Химия, 1976. – 240 с.
5. Кришер, О. Научные основы техники сушки / О. Кришер ; под ред. А.С. Гинзбурга. – М. : Изд-во иностр. лит., 1961. – 539 с.
6. Рудобашта, С.П. Массопенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта. – М. : Химия, 1980. – 248 с.
7. Rudobashta, S.P. Computation of the Pore Sinuosity and Shape Factors in Diffusion Through Homogeneously Porous Materials / S.P. Rudobashta, Yu.A. Teplyakov // Fluid Mechanics Soviet Research. – 1987. – Vol. 16, No. 5. – P. 101–108.
8. Внутренний массоперенос веществ при экстрагировании из однородно-пористых материалов / Ю.А. Тепляков [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2010. – Т. 16, № 2. – С. 319–325.
9. Внутренний массоперенос веществ при экстрагировании и сушке / А.М. Климов [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54, вып. 5. – С. 117–120.
10. Рудобашта, С.П. Диффузия в химико-технологических процессах // С.П. Рудобашта, Э.М. Карташов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Колос С, 2010. – 478 с.
11. Роджерс, К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений : пер. с англ. / К. Роджерс. – М. : Мир, 1968. – 475 с.
12. Степанов, В.П. Деформация и разрушение полимеров / В.П. Степанов // Механика полимеров. – 1975. – № 1. – С. 95–100.

Calculation of Effective Diffusion Coefficient on Structural Properties of Polymers

S.P. Rudobashta¹, A.M. Klimov², Yu.A. Teplyakov³, V.M. Nechaev⁴

*Departments: “Heat and Power Supply of Enterprises”,
Moscow State Agroengineering University named after V.P. Goryachkin (1);
“Technology of Food Products” (2), “Applied Geometry and Computer Graphics” (3),
“Technological Processes and Apparatuses” (4), TSTU;
mmf@nnn.tstu.ru*

Key words and phrases: degree of crystallinity; drying; effective diffusion coefficient; extraction; nitrocellulose; porosity; structure.

Abstract: The paper studies structural characteristics of nitrocellulose and internal mass transfer in drying from ethanol. The dependence to calculate the effective diffusion coefficient given the structural characteristics of nitrocellulose has been proposed.

Berechnung des wirksamen Diffusionskoeffizienten nach den strukturellen Charakteristiken der Polymere

Zusammenfassung: Es sind die strukturellen Charakteristiken des Cellulosenitrats und die innere Massenübertragung beim Trocknen vom Äthylalkohol untersucht. Es ist die Abhängigkeit für die Berechnung des wirksamen Diffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung der strukturellen Charakteristiken des Cellulosenitrats vorgeschlagen.

Calcul du coefficient efficace de la diffusion d'après les caractéristiques de structure des polymères

Résumé: Sont étudiées les caractéristiques de structure de la nitrocellulose et le transfert de masse lors du séchage à partir de l'alcool éthylique. Est proposée une dépendance pour le calcul du coefficient efficace de la diffusion compte tenu des caractéristiques de structure de la nitrocellulose.

Авторы: *Рудобаица Станислав Павлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Теплотехника и энергообеспечение предприятий», ФГБОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина», г. Москва; *Климов Анатолий Михайлович* – кандидат технических наук, профессор кафедры «Технологии пищевых продуктов»; *Тепляков Юрий Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; *Нечаев Василий Михайлович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
