

УДК 628.544

**КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПОВЕРХНОСТНОГО НАСЫЩЕНИЯ
ПЛАСТИФИКАТОРОМ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НИТРАТОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

В. К. Лукашев, *д-р техн. наук, ст. научн. сотр.;*

В. И. Онда, *аспирант;*

А. А. Веренич, *студент,*

*Шосткинский институт Сумского государственного университета,
г. Шостка, Украина*

Изложены результаты экспериментального исследования процесса насыщения камфорой поверхностных слоев нитратцеллюлозных гранул, позволяющие обосновать технологические режимы получения энергоактивных материалов.

Ключевые слова: *гранулированные нитраты целлюлозы, пластификатор, камфора, поверхностное насыщение, зона насыщения.*

Викладені результати експериментального дослідження процесу насичення камфорою поверхневих шарів нітратцелюлозних гранул, що дозволяє обґрунтувати технологічні режими отримання енергоактивних матеріалів.

Ключові слова: *гранульовані нітрати целюлози, пластифікатор, камфора, поверхнєве насичення, зона насичення.*

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное насыщение полимерных изделий низкомолекулярными веществами широко применяется для повышения их эксплуатационной эффективности [1; 2; 3]. В частности, насыщение пластифицирующим веществом поверхностных слоев гранул, изготовленных на основе нитратов целлюлозы, позволяет обеспечить требуемые характеристики энергоактивных материалов [3; 4]. В этом случае параметром, определяющим характеристики таких материалов, является толщина зоны насыщения, величина которой зависит от времени обработки гранул пластификатором. Для обоснования выбора времени обработки необходимо знать закономерности процесса насыщения гранул и рассчитывать толщину зоны насыщения при заданных режимах проведения этого процесса. Однако в литературе недостаточно сведений о закономерностях насыщения нитратцеллюлозных гранул и отсутствуют соответствующие расчетные зависимости, что, по-видимому, связано со сложностью прямого измерения зоны насыщения.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Насыщение гранулированных нитратов целлюлозы пластификатором представляет собой сорбционно-диффузионный процесс, протекающий в полимерном материале. Результаты известных исследований этого процесса показывают [5; 6; 7], что его кинетическую модель можно выразить зависимостью

$$\frac{G}{G_{рав}} \sim \tau^\gamma, \quad (1)$$

где G – количество низкомолекулярного вещества, перешедшее в полимерный материал из окружающей его среды за время τ ; $G_{рав}$ – количество вещества, содержащееся в полимерном материале при достижении равновесного состояния (теоретически за бесконечно большое время).

Для физической диффузии, не осложненной химическим взаимодействием поступающего в полимерный материал вещества с макромолекулами, зависимость (1) устанавливается теоретически на основании решения дифференциального уравнения, выражающего второй закон Фика, при ряде упрощающих допущений [8]. В этом случае показатель степени в зависимости (1) $\gamma = 0,5$. Такая диффузия, получившая название нормальной (фиковской), имеет место в материалах, структура которых не изменяется во времени или изменяется очень быстро по сравнению со скоростью диффузии [7].

Однако для систем «полимерный материал – пластификатор» в большинстве случаев характерны так называемые аномальные сорбционно-диффузионные процессы, при которых $\gamma < 0,5$ [7, 8]. Это связано со взаимодействием молекул пластификатора с активными центрами полимера, что приводит к структурной перестройке полимера (пластификации), и с релаксационными явлениями, которые приводят к более длительному установлению равновесного состояния по сравнению с принятыми при решении уравнения Фика условиями. В таком случае кинетика процесса насыщения описывается на основании экспериментальных исследований.

Известные исследования в этом направлении касаются отдельных полимеров в виде пленок обычно насыщаемых парами низкомолекулярных веществ, поступающих из газовой фазы [5; 6; 7]. Для нитратцеллюлозных гранул такой способ обработки пластификатором является неэффективным. Они, как правило, обрабатываются жидкими пластификаторами или их растворами [3].

В данной работе поставлена задача установить закономерности насыщения гранулированных нитратов целлюлозы пластификатором на примере камфоры, используемой для этих целей на практике, и получить расчетные зависимости для оценки толщины, образующейся в гранулах зоны насыщения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования кинетики насыщения гранулированных нитратов целлюлозы камфорой использовались гранулы фракционного состава: 0,315–0,4 мм – 25% (масс.); 0,4–0,63 мм – 75% (масс.), изготовленные лаковым способом из стандартной смеси нитратов целлюлозы со средней степенью замещения 2,64 и содержащие 1,5–1,8% (масс.) дифениламина; 0,5–1,5% (масс.) остаточного растворителя. Такие гранулы имеют форму близкую к сферической и неориентированную макромолекулярную структуру [5]. Плотность (кажущаяся) гранул составляла $\rho_s = 1300–1500$ кг/см³, что обеспечивало формирование устойчивой зоны насыщения. Камфора при насыщении гранул использовалась в виде раствора в этиловом спирте.

При проведении опытов навеску гранул помещали в предварительно приготовленный раствор с заданным содержанием камфоры при соотношении гранул к раствору по массе 1:2. После выдерживания гранул в растворе в течение определенного времени в условиях периодического перемешивания раствор отделяли от гранул, и с помощью

газового хроматографа определяли в нем концентрацию камфоры. Количество камфоры G , перешедшее в гранулы, рассчитывали по разности ее концентрации в исходном растворе и в растворе после отделения от гранул.

Опыты проводили в диапазоне температур $t=20-50$ °С, примерно соответствующим температурным режимам, применяемым в производстве. Кроме температуры, в исследованиях изменяли время насыщения (нахождения в растворе) – τ , начальную концентрацию раствора – c_n .

Полученные экспериментальные данные представляли в виде графиков зависимости относительной массы камфоры, перешедшей из раствора в гранулы, $\bar{G} = \frac{G}{M}$ от времени, где M – масса обрабатываемой навески гранул (рис.1).

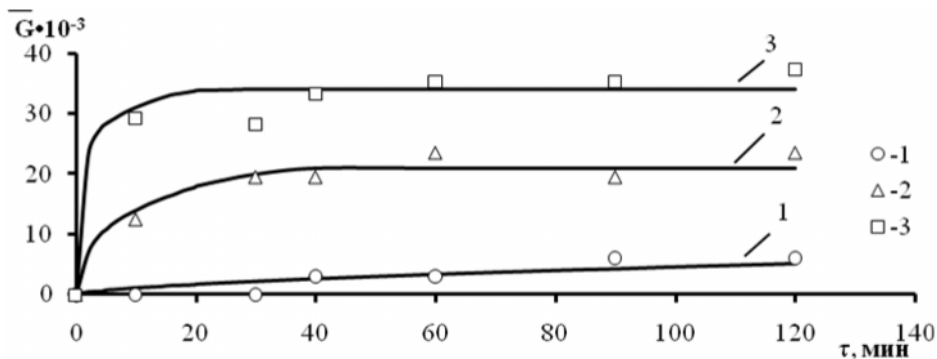


Рисунок 1 – Кинетические кривые насыщения нитратцеллюлозных гранул камфорой (точки – экспериментальные данные; линии – результаты расчета):
1 – $t=20$ °С, $c_n=1\%$; $t=50$ °С, $c_n=5\%$; $t=50$ °С, $c_n=15\%$

По этим графикам определяли равновесные значения содержания камфоры в гранулах $G_{рав}$ как содержание, мало изменяющееся при длительном насыщении гранул, и строили зависимости $\frac{G}{G_{рав}} = f(\tau)$ в

логарифмических координатах (рис. 2). Такое представление данных позволило линеаризовать зависимость (1) и определить показатель степени .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализ полученных экспериментальных данных показывает значительное влияние на кинетику насыщения камфорой нитратцеллюлозных гранул концентрации камфоры в растворе. Причем это влияние имеет разный характер в зависимости от диапазона изменения концентрации. При малом содержании камфоры в растворе ($c < 10\%$ масс.) концентрация существенно влияет на кинетические зависимости (рис. 2 а), в диапазоне от 10% до 20% – практически не влияет, что свидетельствует об укладке экспериментальных точек на одну прямую (рис. 2 б).

Линеаризация зависимости (1) позволила представить ее в виде уравнения

$$\frac{G}{G_{рав}} = A\tau^\gamma, \quad (2)$$

где показатель степени определяется как тангенс угла наклона прямой, характеризующей кинетический участок зависимости (рис. 2).

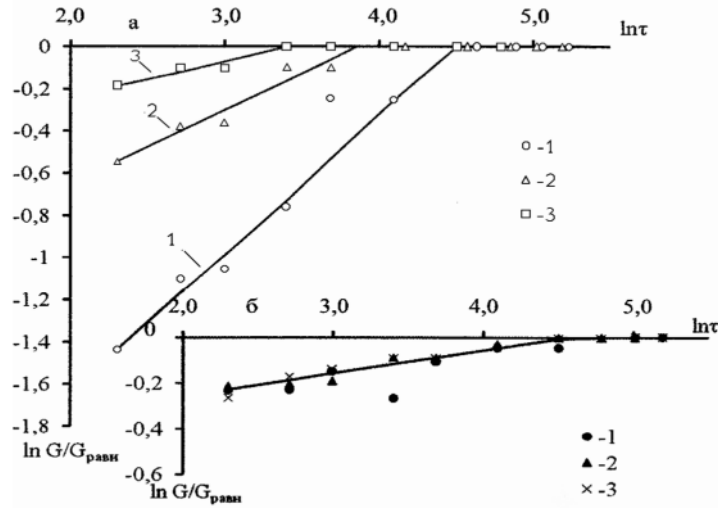


Рисунок 2 – Влияние концентрации раствора на степень насыщения нитратцеллюлозных гранул камфорой ($t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$):
 а – $c=10\%$ (1 – $c=1\%$; 2 – $c=5\%$; 3 – $c=10\%$);
 б – $c>10\%$ (1 – $c=15\%$; 2 – $c=20\%$; 3 – $c=25\%$)

В отличие от теоретического показателя степени в данном случае не является постоянной величиной и зависит от концентрации раствора (рис. 3 а). При малой концентрации c ее уменьшением показатель степени растет, превышая теоретическое значение. С увеличением концентрации он резко падает до значения меньше теоретического и при больших концентрациях практически не изменяется (рис. 3 б). Влияние температуры на показатель степени находится в пределах погрешности эксперимента и в дальнейшем не учитывается.

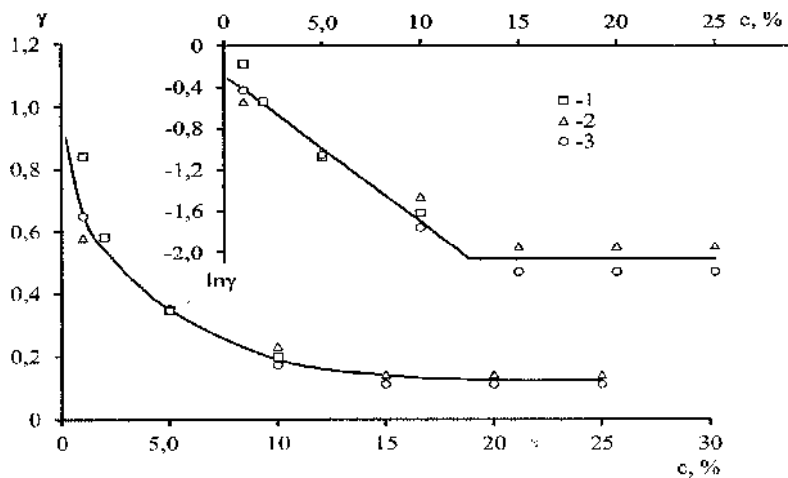


Рисунок 3 – Зависимость показателя степени от концентрации раствора ($1 - t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $2 - t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $3 - t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Вышеприведенный анализ кинетики процесса насыщения нитратцеллюлозных гранул камфорой позволяет предположить, что при переходе через определенные значения концентрации раствора происходит смена механизма процесса насыщения, связанная, по-видимому, с перестройкой структуры нитратцеллюлозной основы гранул. Представление зависимости показателя степени от концентрации раствора в полулогарифмических координатах позволило установить это значение концентрации, примерно равное $c_{кр}=12,5\%$, как абсциссу точки пересечения прямых, характеризующих изменение показателя степени в разных диапазонах концентрации (рис. 3 б).

В результате обработки экспериментальных данных были получены эмпирические выражения для определения параметров уравнения (2) в зависимости от диапазона изменения концентрации раствора:

– при $c_H < 12,5\%$

$$A = 5,438 \cdot 10^{-3} c_H t^{0,6}, \quad \gamma = 0,715 e^{-0,132 c_H};$$

– при $12,5 \leq c_H \leq 20\%$

$$A = 6,393 \cdot 10^{-2} t^{0,6}, \quad \gamma = 0,135.$$

Исходя из условия равновесного состояния процесса насыщения $\frac{G}{G_{рав}} = 1$, из уравнения (2) можно выразить время достижения этого состояния:

$$\tau_{рав} = e^{-\frac{\ln A}{\gamma}}.$$

Однако расчет кинетики процесса насыщения с использованием уравнения (2) затруднен в виду того, что $G_{рав}$, как правило, является неизвестной величиной. Поэтому для практических расчетов в уравнении (2) перейдем к относительной массе поступающего в гранулы пластификатора и $G_{рав}$ объединим в комплекс с параметром А. Уравнение (2) в этом случае будет иметь вид

$$G = B \tau^\gamma, \quad (3)$$

где $B = \frac{A G_{рав}}{M}$ – экспериментально определяемый параметр.

На основании экспериментальных данных были получены следующие эмпирические выражения:

$$B = 0,26 \cdot 10^{-4} c_H^{1,53} t^{0,76} \quad \text{при } c_H < 12,5\%;$$

$$B = 1,17 \cdot 10^{-3} t^{0,76} \quad \text{при } 12,5 \leq c_H \leq 20\%.$$

Уравнение (3) позволяет рассчитывать количество камфоры, поступившее в нитратцеллюлозные гранулы за время обработки их раствором заданной концентрации. Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными для конкретных режимов процесса насыщения показывает их достаточно хорошую сходимость (рис. 1).

В случае формирования в гранулах зоны насыщения по количеству пластификатора, поступившего в них из раствора, можно определить толщину этой зоны. Такое определение предполагается проводить исходя из следующей физической модели (рис. 4).

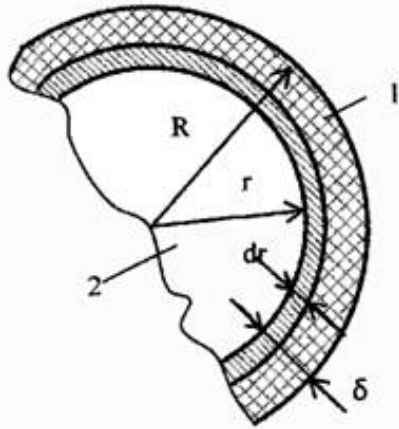


Рисунок 4 – Схема насыщения гранулы:
 1 – зона насыщения;
 2 – ненасыщенная часть гранулы

Рассмотрим гранулу радиусом R , на поверхность которой из окружающего раствора сорбируется пластификатор. С поверхности молекулы пластификатора проникают внутрь гранулы, образуя зону насыщения. При достаточном содержании пластификатора в растворе с течением времени граница этой зоны продвигается к центру гранулы. За время d зона насыщения увеличивается на dr , где r – радиус ненасыщенной части гранулы. Тогда, исходя из схемы, приведенной на рис. 4, прирост объема зоны насыщения dV можно выразить как

$$dV = 4\pi r^2 dr. \quad (4)$$

Масса пластификатора в этом объеме будет соответственно равна

$$dg = a dV, \quad (5)$$

где a – концентрация (объемно-массовая) пластификатора, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для описания распределения концентрации пластификатора по радиусу гранулы может быть использована аппроксимирующая зависимость, предложенная в работе [10], которая при отсутствии пластификатора в исходной грануле имеет вид

$$\frac{a}{a_0} = 1 - \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^m \right]^2, \quad (6)$$

где a_0 – концентрация пластификатора на поверхности гранулы; m – параметр флегматизации (насыщения).

Параметр m определяет толщину зоны насыщения [10]:

$$\delta = R - r_{0,01} = R \left(1 - e^{-\frac{5,2983}{m}} \right), \quad (7)$$

где $r_{0,01}$ – радиус границы зоны насыщения, принятой из условия, что концентрация пластификатора на ней составляет 1% (масс.) от его поверхностной концентрации.

Подставляя выражения (4) и (6) в уравнение (5), запишем

$$dg = 4\pi a_0 \left[2r^2 \left(\frac{r}{R} \right)^m dr - r^2 \left(\frac{r}{R} \right)^{2m} dr \right]. \quad (8)$$

Интегрируя уравнение (8) в пределах от $g = 0$ до $g = G$ и от $r = 0$ до $r = R$ получим формулу, связывающую массу пластификатора, содержащегося в грануле, с параметром m :

$$G = \frac{12\pi a_0 R^3 (1+m)}{(3+m)(3+2m)}, \quad (9)$$

Переходя к относительной массе пластификатора (масса пластификатора, приходящаяся на единицу массы гранулы) формулу (9) запишем в следующем виде:

$$\bar{G} = \frac{9a_0 (1+m)}{(3+m)(3+2m)\rho_2}, \quad (10)$$

где ρ_2 – плотность гранул.

Зависимость (9) позволяет при известном (из расчета или эксперимента) значении \bar{G} определить величину параметра m , а соответственно, используя зависимость (7), толщину зоны насыщения.

Результаты такого расчета для условий проведения экспериментальных исследований приведены на рис. 5. При этом поверхностная концентрация a_0 , необходимая для расчета, принималась в первом приближении равной плотности камфоры ($a_0=1000$ кг/м³), что связано с предполагаемым отложением камфоры на поверхности и ее капиллярно-пористой системой в результате удаления растворителя при сушке гранул после насыщения.

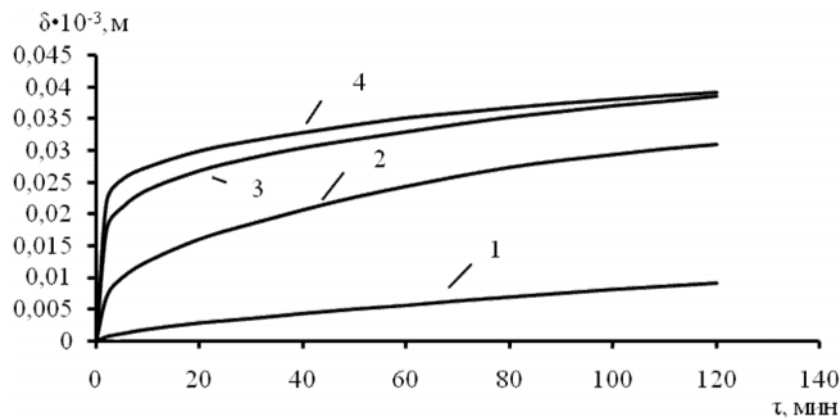


Рисунок 5 – Расчетные кинетические кривые изменения глубины зоны насыщения нитратцеллюлозных гранул камфорой при $t=50^{\circ}\text{C}$:

1 - $c_n=1\%$; 2 - $c_n=5\%$; 3 - $c_n=10\%$; 4 - $c_n=20\%$

Из рис. 5 следует, что толщина зоны насыщения гранул радиусом 0,5 мм составляет десятки микрометров. Это значение примерно соответствует известным данным, получаемым прямой оценкой толщины зоны насыщения, например, в системе нитрат целлюлозы – диэтилдифенилмочевина [11].

ВЫВОДЫ

1. Экспериментальное исследование процесса насыщения гранулированных нитратов целлюлозы пластификатором из раствора показало, что кинетические закономерности этого процесса отличаются от теоретических, которые описываются уравнением физической диффузии (законом Фика). Они в значительной степени определяются концентрацией раствора пластификатора и имеют разный характер в зависимости от диапазона ее изменения.

2. На основании установленных закономерностей получены эмпирические уравнения, позволяющие рассчитывать количество

камфоры, перешедшее в гранулы из раствора, толщину поверхностной зоны насыщения гранул и время выхода процесса в равновесное состояние в зависимости от режимов его проведения.

SUMMARY

THE KINETICS OF PROCESS OF SUPERFICIAL SATURATION BY PLASTICIZER OF THE GRANULATED NITRATES OF CELLULOSE

Lukashev V. K., Onda V.I., Verenich A.A.

Shostka Institute of Sumy State University, Shostka, Ukraine

The results of the experimental research of the process of saturation by camphor of superficial layers of granular nitrates of cellulose, allowing to ground the technological modes receipts of power active materials, are expounded.

Key words: *granulated nitrates of cellulose, plasticizer, camphor, superficial saturation, zone of saturation.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабич Р. Прочнее, тверже, долговечнее / Р. Бабич // Полимеры – деньги. – 2006. – № 3.
2. Диффузия н-фторалкил(мет)акрилатов в фторполимерные сетчатые матрицы / Л. Д. Будовская, В. Н. Иванов, В. И. Коник, Л. Н. Оскар, Л. Ю. Тихонова, В. В. Шиманин // Высокомолекулярное соединение. Серия А. - 1988. - Т. 30, № 7. - С. 1528-1533.
3. Михайлов Ю. М. Порох флегматизированный // Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / Ю. М. Михайлов; под ред. Б. П. Жукова. – М.: Янус – К., 2000. – С. 435-437.
4. Ингибиторы горения (флегматизаторы) нитроцеллюлозных порохов / Н. М. Ляпин, Н. С. Латфуллин, Т. А. Енейкина, А. А. Староверов, Л. П. Насыбуллина // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. - № 1. - С. 37-40.
5. Сефтон М. Структурный анализ диффузионным методом бутадиен-стирольных блок-сополимеров и полиэтилена // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / М. Сефтон, К. Чанг; под ред. Д. Кенига. – М.: Мир, 1982. – 264 с.
6. Чалых А. Е. Качественная модель сорбционно-диффузионного поведения нитратов целлюлозы / А. Е. Чалых, Е. Д. Попова // Высокомолекулярное соединение. Серия А. – 1986. - Т. 28, № 4. – С. 727-733.
7. Попова Е. Д. Массоперенос в системе нитрат целлюлозы – этилацетат / Е. Д. Попова, А. Е. Чалых // Высокомолекулярное соединение. Серия А. - 1991. - Т. 33, № 12. - С. 2574-2584.
8. Малкин А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
9. Лукашов В. К. Ефіри целюлози. Гранулювання лаковим способом / В. К. Лукашов, Є. М. Никонов, Т. П. Мороз, Т. М. Старикова, В. В. Ключкін // Хімічна промисловість України. – 2009. - № 2. – С. 20-24.
10. Лукашев В. К. Анализ пиростатических характеристик сферического пороха / В. К. Лукашев // Артиллерийское и стрелковое вооружение. – 2006. – №1. – С. 12-23.
11. Михайлов Ю. М. Квазиравновесные градиентные структуры в системах стеклообразный полимер – пластификатор / Ю. М. Михайлов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2001. - № 4. – С. 1-3.

Поступила в редакцию 14 мая 2012 г.