

**К РАСЧЕТУ МАССОПЕРЕНОСА В НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЕ  
С УЧЕТОМ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ**

В соответствии с технологией получения полимеров во многих случаях осуществляется их сушка от жидкостей, являющихся активными растворителями по отношению к твердой фазе (типичным примером может служить сушка нитроцеллюлозы от этилового спирта).

При производстве нитроцеллюлозы лимитирующей стадией является сушка. Поэтому требуется комплексное изучение системы «нитроцеллюлоза – этиловый спирт» с позиции теории сушки. Разработка оборудования, способа сушки и инженерной методики расчета технологического процесса сдерживается отсутствием данных о свойствах нитроцеллюлозы как объекта сушки. С целью идентификации структуры нитроцеллюлозы и его состояния изучили степень кристалличности.

Исследования проводили на промышленных образцах нитроцеллюлозы, представляющих собой механическую смесь  $C_{24}H_{31}O_{11}(NO_3)_9$ ,  $C_{24}H_{32}O_{12}(NO_3)_9$  и  $C_{29}H_{33}O_{13}(NO_3)_7$ , массовая доля которых составляет 70...74 %, камфоры (20...30 %) с добавками желатинирующих веществ и красителя.

Степень кристалличности изучали микроскопическим методом и методом измерения микротвердости по сечению образца. Установлено, что в процессах механического формования полимеров могут возникать на поверхности полимера уплотненные слои по типу наклепа в металлах. По-видимому, наличие этих слоев с измененными структурными свойствами может являться одной из причин, обуславливающих диффузионную аномальность.

С целью выяснения наличия указанного слоя, последующего учета его влияния в кинетическом расчете процесса сушки были проведены микроскопические исследования. Их осуществляли на сколах пластин влажной и сухой пластифицированной нитроцеллюлозы. В образец предварительно вводили концентратор напряжений в виде царапины и погружали его в жидкий азот. По месту царапины образовывался равномерный скол. Поверхность скола рассматривали и фотографировали при 180-кратном увеличении на площади  $(0,14 \times 0,20) \cdot 10^{-3}$  м в отраженном свете под микроскопом МБИ-11, оборудованным фотокамерой.

---

\* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук, проф. ФГБОУ ВПО «ТГТУ» А.М. Климова.

Микрофотографии структуры пластифицированной нитроцеллюлоз, увеличенные в 600 раз, показывают, что структура влажной и сухой пластифицированной нитроцеллюлозы состоит из двух фаз: «темной» и «светлой», соответственно аморфной и кристаллической. На общем фоне выделяются наиболее четкие темные пятна. Они представляют собой замкнутые поры. Миграция через стенки этих пор происходит по механизму молекулярной диффузии. Наиболее вероятно, что миграция растворителя протекает через матрицы макромолекул в наиболее рыхло упакованных зонах пластифицированной нитроцеллюлозы, в основном по границам фаз кристаллической и аморфной.

Методика определения степени кристалличности полимера при разных влажностях состояла в следующем.

При вышеназванном увеличении были сделаны фотографии структуры полимера во взаимно перпендикулярных плоскостях. По идентичности полученных фотографий подтвердили изотропность его структуры. Планиметрическим методом были вычислены площади темной – аморфной фазы и светлой – кристаллической фазы. Отношение фазы каждой из этих площадей к площади полного отпечатка есть не что иное как степень кристалличности или аморфности соответственно.

Было найдено, что в исследованной области температур (303 – 328 К) и влагосодержаний (0,01...0,12 кг/кг сухого материала) температурная зависимость коэффициента диффузии этилового спирта в нитроцеллюлозе подчиняется закону Аррениуса.

$$D_e = D_\infty \exp\left[-\frac{E_D}{RT}\right].$$

Предложены уравнения [1], позволяющее прогнозировать значение коэффициента диффузии при сушке непористых полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии ( $T > T_{ст}$ ), по одному параметру – объемной доле аморфной фазы  $\epsilon_{ам}$ .

$$D_e = D_\infty \exp\left[-\frac{E_D}{RT}\right], \quad (1)$$

где

$$D_\infty = e^{-\left(11\epsilon_{ам} + 0,92 \frac{\bar{\epsilon}}{c_{мл}}\right)}, \quad (2)$$

$$E_D = 78 \cdot 10^{-3} (1 - 0,475\epsilon_{ам}) \left(1 - 0,16 \frac{\bar{c}}{c_{мл}}\right). \quad (3)$$

## 1. Расчетные значения эффективного коэффициента диффузии

| $U \cdot 10^2$ , кг/кг   | 1                     | 2                     | 4                     | 6                     | 8                     |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\chi$   | 0,78                  | 0,7                   | 0,6                   | 0,55                  | 0,5                   |
| $D_{э, \text{расч}}$<br>$T = 303\text{K};$<br>$u_{\text{м.г.}} = 0,17 \text{ кг/кг}$   | $9,93 \cdot 10^{-14}$ | $1,79 \cdot 10^{-13}$ | $3,26 \cdot 10^{-13}$ | $5,3 \cdot 10^{-13}$  | $9,89 \cdot 10^{-13}$ |
| $D_{э, \text{расч}}$<br>$T = 313 \text{ K};$<br>$u_{\text{м.г.}} = 0,13 \text{ кг/кг}$ | $2,54 \cdot 10^{-13}$ | $4,14 \cdot 10^{-13}$ | $9,44 \cdot 10^{-13}$ | $1,53 \cdot 10^{-12}$ | $2,59 \cdot 10^{-12}$ |
| $D_{э, \text{расч}}$<br>$T = 328 \text{ K};$<br>$u_{\text{м.г.}} = 0,07 \text{ кг/кг}$ | $1,05 \cdot 10^{-12}$ | $1,91 \cdot 10^{-12}$ | $5,05 \cdot 10^{-12}$ | $1,19 \cdot 10^{-11}$ | $2,55 \cdot 10^{-11}$ |

Уравнения имеют вполне определенный физический смысл, носят полуэмпирический характер и требуют минимальной информации о структуре полимера и его сорбционных свойствах.

В таблице 1 представлены результаты расчетов эффективного коэффициента диффузии  $D_{э}$  в твердой фазе при сушке нитроцеллюлозы от этилового спирта в зависимости от концентрации распределяемого вещества в твердой фазе.

Проведенный анализ показывает, что в ряде случаев аномальная диффузия в полимерах с достаточной для практики точностью может быть описана на основе классического нелинейного дифференциального уравнения диффузии Фика. Учет влияния степени кристалличности в расчете коэффициента диффузии по зависимостям (1) – (3) и проведенные расчеты показывают, что расчетные значения коэффициента диффузии расходятся со значениями коэффициента, определенными опытным путем [2]. Расхождения при одинаковых температурных условиях составляют  $\pm 15\%$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудобашта, С.П. Диффузия в химико-технологических процессах / С.П. Рудобашта, Э.М. Карташов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : КолосС, 2010. – 478 с.
2. Климов, А.М. Исследование кинетических закономерностей в процессе сушки полимера от органического растворителя : дис. ... канд. техн. наук / А.М. Климов. – М. : МИХМ, 1980.

*Кафедра «Технологии продовольственных продуктов»  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*