

АНАЛИТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ПРЕКУРСОРЕ ПАН ВОЛОКНА

А.Л. Калабин, И.В. Кольцов

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

На основе модели динамики массообмена при нитеобразовании химических волокон из растворов полимеров мокрым способом определены основные количественные характеристики диффузионного гелеобразования. Получена аналитическая математическая модель гелеобразования с алгебраическими расчетными выражениями для времени полного гелеобразования и толщины геля. Рассчитанные эти величины удовлетворительно согласуются с результатами эксперимента.

Ключевые слова: гелеобразование, фазовая диаграмма, прекурсор ПАН волокна, формование химических волокон

Гелеобразная фаза, являясь первичной структурой волокна, во многом определяет его свойства. Начиная с работ С.П. Папкова [1, с. 24] процесс гелеобразования при формовании волокон рассматривается с позиций фазового состояния растворов полимера. Представляется актуальным исследование гелеобразования из растворов полимеров с учетом влияния фазовой диаграммы в процессе нитеобразования [2, с. 371].

Построена математическая модель неизотермического гелеобразования в растворе полимера для неизотермической струи раствора полимера при фазовом разделении в ней, позволяющая одновременно рассчитывать, как кинематику и динамику движения струи так и кинетику фазового разделения, учитывающая диаграмму фазового равновесия системы полимер-растворитель-осадитель [3, с. 121]. Следует отметить, что возможно только численное решение полученной системы уравнений в следствии ее существенной нелинейности. В данной работе приводится система уравнений гелеобразования в раствор полимера, имеющая аналитическое решение, вычисление которого возможно без использования компьютера и численных методов.

Исходя из цели моделирования – получение нового знания качество моделей определяется информативностью, а не математической сложностью. Информативность математических моделей, имеющих только численные решения, ограниченной моделей из аналитических расчетных соотношений, позволяющих устанавливать функциональные взаимосвязи между состояниями исследуемой системы, для рассматриваемого процесса зависимости характеристик

гелеобразования, от параметров технологического процесса формования.

Модель гелеобразования, предложенная в [3, с. 80], трансформируется в линейное уравнение диффузии для неограниченного цилиндра при следующих основных допущениях о процессе гелеобразования:

1) гелеобразование изотермическое и только диффузионное, т.е. когда начальная температура раствора полимера и температура осадительной ванны равны, температура струи в этом случае остается постоянной $T(r,t) = const$;

2) равенства коэффициентов диффузии осадителя в растворе полимера и геле;

3) коэффициент диффузии осадителя является постоянной величиной.

Исследование гелеобразования при формировании химических волокон [3, с. 89] из растворов полимеров позволило определить основные количественные характеристики гелеобразования: время полного гелеобразования t_g , когда гель образовался по всему радиусу волокна и расчет изменения фронта гелеобразования во времени $R(t)$, для которого используется диаграмма фазового разделения трехкомпонентной системы полимер – растворитель – осадитель [3, с. 92]

Толщина геля должна определяться из трансцендентного уравнения

$$C(R,t) = C_{cr} = const. \quad (1)$$

где C – концентрация осадителя в растворе полимера; величина C_{cr} – концентрация осадителя в момент фазового перехода, значения которых определяются из фазовой диаграммы системы полимер-растворитель-осадитель при определенной температуре волокна. Это уравнение решается относительно $R = R(t)$ – координаты фронта гелеобразования. Текущая толщина геля $R_g(t)$ определяется как разность между радиусом волокна и координатой фронта гелеобразования $R_g(t) = R_0(t) - R(t)$. Это соотношение позволяют определить толщину слоя геля как функцию времени $R_g(t)$.

Использование линейной модели не упрощает принципиально уравнение (1) – оно остается трансцендентным. Поэтому для трансформации этого уравнения в алгебраическое уравнение и дальнейшего анализа зависимости толщины геля от времени воспользуемся известным методом анализа решений параболического уравнения переноса из [4, с. 115], основанным на использовании приближенного решения при малых и больших временах для конкретного процесса переноса. Этот метод предполагает разделение

времени t_g на две части. Точкой раздела является значение числа Фурье $Fo_1 = Dt_1/R_0^2 = 0,081$, соответствующее времени начала изменения концентрации на 1% от начальной в центре цилиндра $r = 0$ точке, максимально удаленной от поверхности нити – источника осадителя, где D – коэффициент диффузии осадителя. Действительно, для D значение Fo_1 соответствует времени $t_1 = 2,84$ с, при котором концентрация в центре волокна достигнет 1%, что соответствует сделанным допущениям. В работе [5, с. 56] предлагается на первом полуинтервале, при времени $t < t_1$, использовать приближенное выражение для расчета концентрации, которое является точным для полубесконечной среды [4, с.70] и имеет вид

$$C(r,t) = C_g + (C_0 - C_g) \operatorname{erf}[(R_0 - r)/(2(Dt)^{0.5})] \quad (2)$$

где erf – функция ошибок Гаусса; C_0 – начальная концентрация осадителя в растворе полимера; C_g – концентрация осадителя в осадительной ванне. На втором полуинтервале, при $t > t_1$, приближенное решение имеет вид [5, с.59]

$$C(r,t) = C_g + (C_0 - C_g)[1 - (r/R_0)^{1,51}] \exp[-5,78(Fo - Fo_1)] \quad (3)$$

Это соотношение – уточненное значение первого члена бесконечного ряда, который является решением линейного уравнения диффузии для бесконечного цилиндра. Соотношения (2) и (3) при их подстановке в уравнение (2) при условии, $C(r,t) = C_{cr}$ на границе гель – раствор, позволяют получить выражения для толщины гелеобразования полимера в явном виде, как функцию времени для определенной критической концентрации C_{cr} . Из соотношений (2,3) следует:

$$R_g(t) = \sqrt{D_s t / [\operatorname{erf}^{-1}\{\theta\}]}, \quad \text{при } 0 < t < t_1, \quad (4)$$

$$R_g(t) = R_0 (1 - [1 - \theta \exp(5,79(F_0 - F_{01}))]^{1/1,51}), \quad \text{при } t_g > t > t_1. \quad (5)$$

где erf^{-1} – обратная функция erf ; $\theta = (C_{cr} - C_g)/(C_0 - C_g)$.

Для оценки работоспособности предлагаемой математической модели и оценки ее адекватности проведено сравнение результатов расчета и экспериментальных данных из работы [6, с. 12]. В этой работе исследовался процесс формования ПАН волокна из водно-роданидного раствора полимера. В ней приведены результаты измерения зависимости радиуса гелеобразования $R_g(t)$ от времени при различных радиусах фильеры. Эксперимент проводился при следующих значениях параметров процесса формования: радиусе нити $R_0 = 0,105$ мм; в изотермических условиях – начальная температура равна температуре

осадителя в ванне $T_n = T_s = 11^0 \text{ C}$; концентрации осадителя (воды) в ванне $C_s = 90\%$.

Результаты расчета по формулам (3, 4) приведены на рис. 1. Они хорошо согласуются с результатами решения линейной задачи при $t > t_1$ и удовлетворительно при $t < t_1$. Следует отметить, что обе расчетные кривые качественно совпадают с функцией $R_g(t)$, полученной в [6, с.14], и поэтому позволяют качественно объяснить ее S-образный вид. При этом следует отметить совпадение по времени полного гелеобразования $t_g = 6,4 \text{ с}$ эксперимент и расчетное значение $6,7 \text{ с}$. Расхождение расчетных и экспериментальных данных возможно объяснить неадекватностью используемой математической модели, которая была разработана с рядом допущений, а также возможной неточностью, используемой при расчетах фазовой диаграммы [6, с. 13].

Практическая значимость результатов этих исследований заключается в том, что рассматриваемое явление в значительной степени адекватно процессу формирования химических волокон из растворов полимеров «мокрым» методом. Гелеобразная фаза является первичной структурой волокна, которая во многом определяет его основные пользовательские свойства.

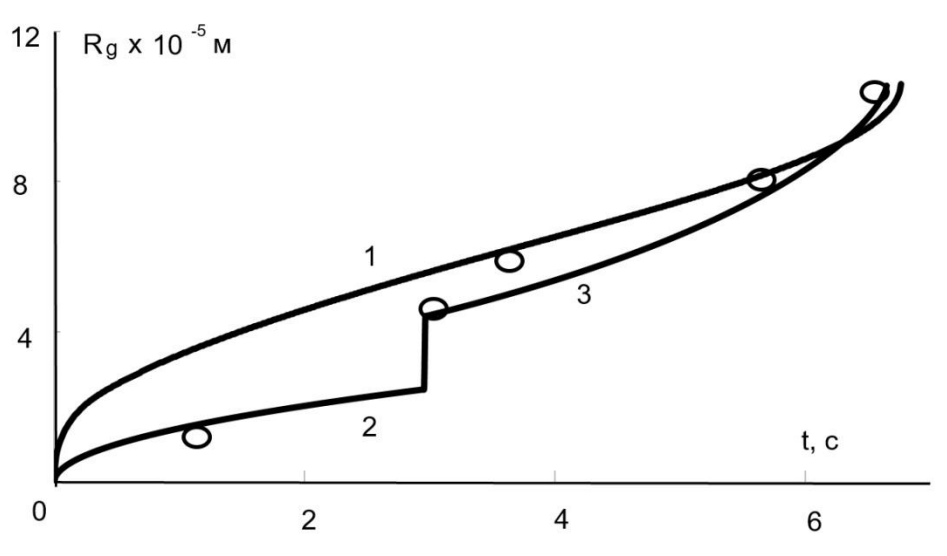


Рис. 1. Зависимость толщины геля $R_g(t)$ от времени: точки – экспериментальные данные [6]; кривая 1 – расчет по линейному уравнению диффузии для неограниченного цилиндра и кривые 2 – расчет по модели (4,5) при $R_0 = 105 \text{ мкм}$

Список литературы

1. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия. 1974.
2. Kalabin A.L., Pakshver E A. Effect of Phase Diagram on Spinning of Chemical Fibers from Solution // *Fibre Chem.* (2017). January 2017, V. 48, Issue 5. P. 371–374
3. Калабин А.Л. Элонгационное течение струй растворов и расплавов полимеров. Тверь: ТвГТУ, 2011, 144 с.
4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. ММ.: Высшая школа, 1967. 600 с
5. Вейник А.И. Приближенный расчет процессов теплопроводности. М-Л.: Госэнергоиздат, 1959. 184 с.
6. Межиров М.С. Новый метод исследования скорости гелеобразования при мокром формовании волокон // *Хим. волокна*, 1971. № 3. С. 13-15.

Об авторах:

КАЛАБИН Александр Леонидович – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, e-mail: akalabin@yandex.ru

КОЛЬЦОВ Игорь Викторович – аспирант кафедры программного обеспечения, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, e-mail: seffseff@rambler.ru

ANALYTICAL CALCULATION OF GELATION PARAMETERS IN A PAN FIBER PRECURSOR

A.L. Khalabin, I.V. Koltsov

Tver State Technical University, Tver

Based on the model of mass transfer dynamics during the filamentous formation of chemical fibers from a polymer solution by wet method, the main quantitative characteristics of diffusion gelation are determined. An analytical mathematical model of gelation with algebraic calculation expressions for the time of complete gelation and gel thickness is obtained. These calculated values are in satisfactory agreement with the experimental results

Keywords: *phase diagram, PAN fiber precursor, gelation, the formation of chemical fibers.*