

УДК 532.+ 678.01

АНАЛИЗ РЕЖИМОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРА

А.Л. Калабин, Э.А. Пакшвер

Тверской государственной технической университет

Показана ключевая роль фазовой диаграммы системы полимер – растворитель – осадитель для гелеобразования при формировании химических волокон из растворов полимеров с учетом трех механизмов образования геля: диффузионного, термотропного и механотропного. Проведено моделирование режимов гелеобразования для системы ПАН–ДМФ–вода. Определен режим гелеобразования при минимуме диффузии, когда зависимость толщины геля $Rg(t)$ от времени близка к линейной и скорость гелеобразования почти постоянная. Такой режим обуславливает однородную структуру волокна.

Ключевые слова: *моделирование, фазовая диаграмма, система полимер – растворитель – осадитель, гелеобразование, формирование химических волокон.*

Целью фундаментального изучения технологий переработки полимеров является определение количественных зависимостей между условиями технологических процессов производства и свойствами получаемого материала. Параметры технологических процессов определяют структурные параметры волокон, которые, в свою очередь, обуславливают все их свойства [1]. Для переработки ПАН и гидратцеллюлозного волокон в углеродные волокна особенно важна равномерность распределения структур полимера вдоль и поперек волокна, которая формируется при гелеобразовании. Гелеобразная фаза, являясь первичной структурой волокна, в значительной степени определяет его свойства. Представляется актуальным исследование гелеобразования из растворов полимеров от основных параметров технологического процесса формирования с учетом влияния фазовой диаграммы на процесс нитеобразования [2].

В [3] получена зависимость времени полного гелеобразования t_g от следующих параметров формирования: концентрации осадителя в ванне C_g и в растворе полимера C_0 ; температуры раствора в ванне T_s . Диапазон изменения этих величин выбран близким к реализуемому на практике. Приведенные результаты получены на основе математической модели для «мягкого» режима формирования в системе ПАН – ДМФ – вода при значениях параметров из [3] при начальных концентрациях раствора ПАН – 20% + ДМФ – 80% и осадительной ванны ДМФ – 80%

+ вода – 20%. Приняты следующие значения параметров процесса: радиус фильеры $R_0(0) = 0.05$ мм; начальная температура раствора $T_n = 50$ °С и в ванне $T_s = -10$ °С. Математическая модель гелеобразования при формировании химических волокон из растворов полимеров предложена в [3]. Для этих условий рассчитана зависимость толщины геля $R_g(t)$ (рис. 1а) и скорость гелеобразования $dR_g(t)/dt$ (рис. 2а) от времени t .

В условиях промышленного производства волокна при проектировании новой или оптимизации имеющейся технологии, изменении ассортимента возникает необходимость эмпирически подбирать технологию на промышленном оборудовании. Имея фазовую диаграмму системы полимер – растворитель – осадитель и адекватную математическую модель процесса гелеобразования, можно быстро менять ассортимент волокна и технологические режимы его формирования в рамках имеющегося оборудования, не прибегая к опытным дорогостоящим работам.

Будем определять условия формирования, обеспечивающие максимальную однородную поперечную структуру волокна при фиксированной его толщине. Будем считать, что однородность структуры нити соответствует постоянной скорости гелеобразования $v_g = R_0/t_g$, поэтому за критерий предлагается взять функционал вида

$$\int_0^{t_g} (R_g(t) - R_0 t/t_g)^2 dt \rightarrow \min.$$

Можно говорить о некоторых закономерностях связи характеристик гелеобразования и структуры волокна. Так, скорость протекания гелеобразования обуславливает его однородность. Поэтому представление о динамике развития процесса позволяет прогнозировать макро- и микро- структуру получаемого волокна. Вызывает интерес анализ $dR_g(t)/dt$ – скорости изменения толщины геля во времени, обусловленного только диффузией (рис. 2а,б), и её отличия от термотропного механизма (рис. 3а,б). Можно предположить, что при термотропном гелеобразовании структура волокна будет более однородной в поперечном направлении волокна и соответственно оно будет более подходить для преобразования его в прочное углеродное волокно.

В соответствии с этим предположением определен режим при минимуме диффузии при гелеобразовании. Значения параметров: $C_0 = 2\%$ – начальная концентрация осадителя в растворе полимера; $C_g = 20\%$ – концентрация осадителя в осадительной ванне; $T_g = -10$ °С. – температура в осадительной ванне, $T_0 = 50$ °С – начальная температура

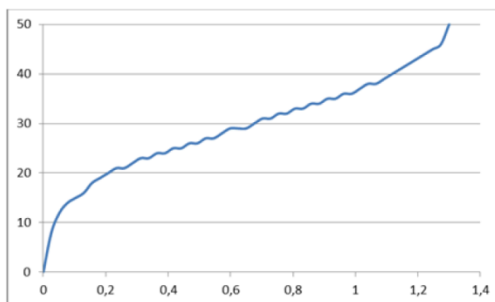


Рис. 1а.

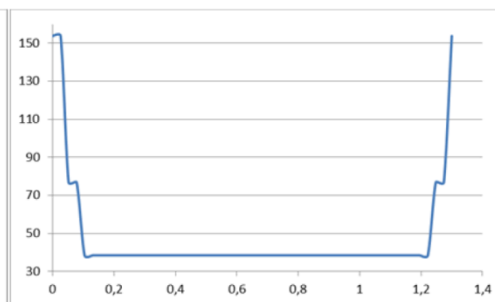


Рис. 1б.

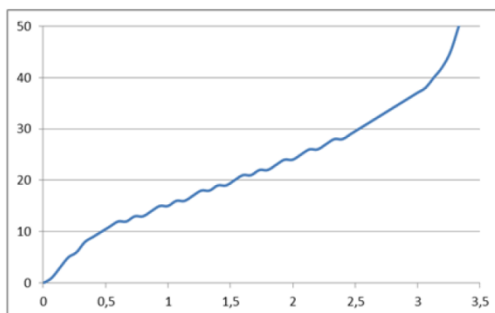


Рис. 2а.

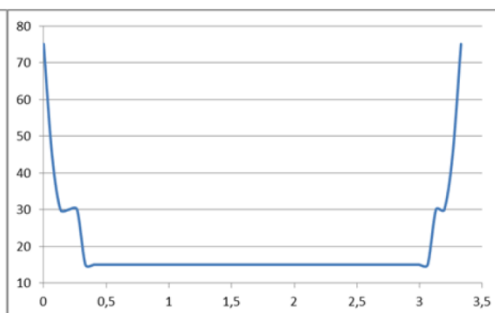


Рис. 2б.

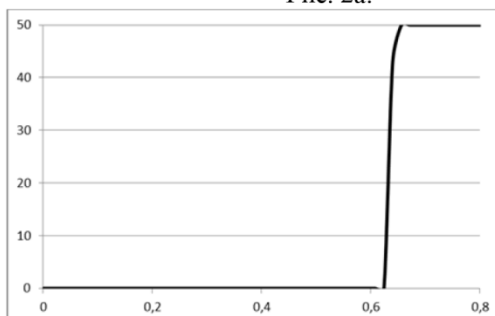


Рис. 3а.

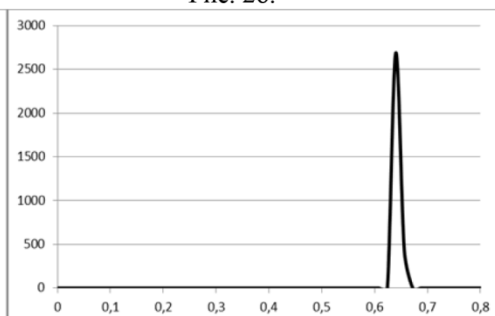


Рис. 3б.

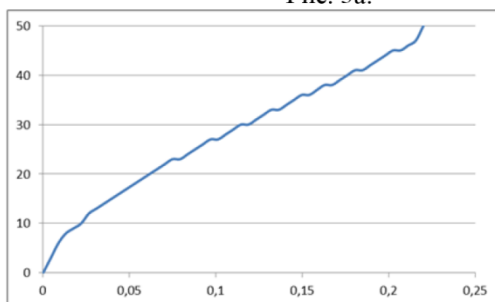


Рис. 4а.

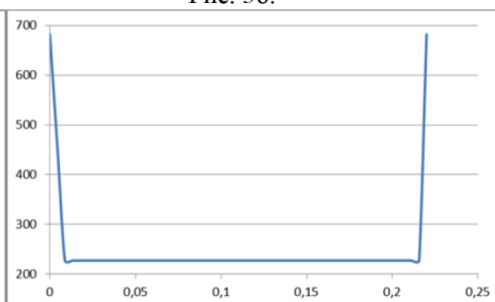


Рис. 4б.

Зависимость толщины геля $R_g(t)$ (а) от времени t и скорость гелеобразования $dR_g(t)/dt$ (б)

раствора. При этом скорость гелеобразования почти постоянная, а зависимость толщины геля $R_g(t)$ от времени соответственно близка к линейной (рис. 4a,b). Такой режим также может обусловить однородную поперечную структуру волокна.

Выводы

- Рассмотрен процесс формирования раствора полимера с позиции математической модели при изменении фазового равновесия в формуемой системе под воздействием изменения концентраций, температур. Качественный вид зависимости толщины геля $R_g(t)$ и скорости гелеобразования $dR_g(t)/dt$ от времени различен для диффузионного и термотропного гелеобразования. Порядок времен полного гелеобразования и их скорости для диффузионного и термотропного процесса отлично примерно на порядок $t_c / t_t \sim 10$.

- Определен режим гелеобразования при минимуме диффузии, при котором скорость гелеобразования почти постоянная, а зависимость толщины геля $Rg(t)$ от времени близка к линейной. Такой режим может обусловить однородную структуру волокна.

Список литературы

1. Зябицкий А. Теоретические основы формирования волокон. - М. 1979.
2. Папкина С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981
3. Калабин А.Л., Пакшвер Э.А., Кукушкин Н.А. // ТОХТ. 1996. Т. 30, Вып. 3, С. 327.

ANALYSIS OF THE MODES OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS IN THE FORMATION OF CHEMICAL FIBERS FROM SOLUTION

A.L. Kalabin, E.A. Pakshver

Tver State Technical University

It is shown a key role of phase diagram of polymer – solvent – precipitant for the gel formation in the spinning of chemical fibers from polymer solutions by considering the three mechanisms of gel formation: diffusion, thermotropically and mechanotropically. It is executed the simulation of regimes of gelation systems for the PAN-DMF-water. Define the mode of gelation with a minimum of diffusion, when the dependence of the gel thickness $Rg(t)$ on time is close to linear and the speed of gelation is almost constant. Such a regime leads to a homogeneous fiber structure.

Keywords: *Simulation, phase diagram of the system polymer – solvent – precipitant, gelation, the formation of chemical fibers.*

Об авторах:

КАЛАБИН Александр Леонидович – доктор физико-математических наук, профессор, Тверской государственный технический университет, e-mail: kalabin@tstu.tver.ru

ПАКШВЕР Эрик Александрович – старший научный сотрудник, Тверской государственный технический университет, e-mail: ea.pakshver@yandex.ru