

УДК 541.69  
DOI 10.26456/vtchem2025.2.2

## **Аналитическая оценка толщины зоны гелеобразования и скорости образования геля из прядильного раствора полимера**

**И.В. Кольцов**

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь*

В работе изложены результаты исследования процесса гелеобразования из прядильного раствора полимера. Исследование проводилось на основании выбранных физико-химических параметров явления: толщины зоны гелеобразования  $R_g$  и скорости гелеобразования  $V_g$  с определенными исходными параметрами и допущениями о процессе. Результаты исследований хорошо согласуются с экспериментальными данными. Кроме того, определен участок, на котором скорость гелеобразования почти постоянная, такой режим может обусловить получение однородной структуры волокна.

**Ключевые слова:** химические волокна, гелеобразование, фазовая диаграмма, скорость гелеобразования, толщина зоны гелеобразования, вычислительный эксперимент.

Изучение физико-химических процессов, протекающих при образовании волокон из прядильного раствора полимера является весьма актуальным, так как позволяет продвинуться в понимании как образуется гель и соответственно волокно, учитывая, что гелеобразная фаза является первичной, формирующей в дальнейшем структуру и свойства образовавшихся волокон [1].

В технологическом процессе, волокно образуется в результате взаимодействия струек раствора с компонентами осадительной ванны, компоненты осадительной ванны в свою очередь диффундируют в струйку раствора, а растворитель диффундирует из струйки в осадительную ванну, что приводит к коагуляции раствора и осаждению полимера в виде элементарных нитей, при этом волокно движется в ванне, наматываясь на приемное устройство [2]. При определенном процентном соотношении трех компонентов: полимера, растворителя и осадителя и данной температуре, так как диффузия идет снаружи – образовывается гель.

Изучение протекающих сложных физико-химических процессов, таких как явления диффузии, нитеобразования, фазового перехода прядильного раствора в гель возможно в лабораторных условиях и на

производстве, но при этом необходимо проводить дорогостоящие и длительные опыты с массой итераций и подчас непредсказуемым результатом. Вместе с тем, при наличии качественно и количественно описывающих физико-химические процессы математических расчетных соотношений, возможно изучение вышеописанных явлений без необходимости проведения дорогостоящих натуральных экспериментов.

Происходящие физико-химические явления в процессе взаимодействия струек раствора с компонентами осадительной ванны в настоящей статье изучаются на основе выбранных параметров, таких как: толщина зоны гелеобразования  $R_g$  и скорость образования геля  $V_g$ .

По первому параметру можно судить о том, как образуется гель и соответственно волокно, а по второму, учитывая, что существуют некоторые закономерности связи характеристик гелеобразования и структуры волокна, скорость протекания гелеобразования обуславливает дисперсность и степень однородности волокна по сечению, поэтому представление о кинетике развития процесса позволяет прогнозировать макро- и микроструктуру.

Известно, что гель-волокна, полученные по диффузионному механизму, неоднородны по радиусу. Это объясняется тем, что при диффузии возникает ряд побочных явлений: выделение тепла при смешивании растворителя и осадителя, изменение коэффициента поверхностного натяжения и появление дополнительных жидкостных потоков. Эти явления увеличивают неоднородность структуры геля [3,4].

В настоящей работе для изучения вышеописанных явлений получены алгебраические расчетные соотношения для толщины зоны гелеобразования и скорости образования геля, вычисление которых возможно без численных методов решения, так как при численных методах решения существует дискретизация и как следствие погрешность решения уравнений.

#### **Вывод алгебраических расчетных соотношений для исследования процесса гелеобразования и проведение вычислительного эксперимента.**

С целью получения алгебраических расчетных соотношений, введены следующие основные допущения о процессе гелеобразования:

- начальная температура прядильного раствора и температура осадительной ванны равны, температура струи остается постоянной  $T(r,t) = const$ ;

- равенство коэффициентов диффузии осадителя в растворе полимера и геле,

- коэффициент диффузии осадителя является постоянной величиной.

Толщина геля определяется из трансцендентного уравнения:

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

где  $C$  – концентрация осадителя в растворе полимера;  $C_{cr}$  – концентрация осадителя в момент фазового перехода, определяется из фазовой диаграммы системы полимер-растворитель-осадитель при определенной температуре волокна. Уравнение (1) решается относительно  $R = R(t)$  – координаты фронта гелеобразования. Текущая толщина зоны гелеобразования волокна определяется как разность между радиусом волокна и координатой фронта гелеобразования  $R_g(t) = R_0(t) - R(t)$ , как функция времени  $R_g(t)$ .

Существует некоторая аналогия между переносом тепла и переносом массы и многие теоретические решения для теплопроводности могут быть применимы для массопроводности [5], но для оценки их применимости необходимо провести сравнение полученных результатов с результатами экспериментальных данных (и)или расчетов по опробованным адекватным изучаемым явлениям математическим расчетным соотношениям.

Для трансформации уравнения (1) в алгебраическое уравнение и дальнейшего анализа зависимости толщины зоны гелеобразования от времени использован метод анализа решений параболического уравнения переноса, основанный на использовании приближенного решения при малых и больших временах для конкретного процесса переноса [6]. Этот метод предполагает разделение времени полного гелеобразования  $t_g$  на два интервала. Точкой раздела является значение безразмерного времени 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 величины  $D$  значение  $Fo_1$  соответствует времени  $t_1 = 2,84$  с, при котором концентрация в центре волокна достигнет 1%.

Тогда на первом полуинтервале, при  $t < t_1$ :

$$C(r, t) = C_g + (C_0 - C_g) \operatorname{erf}[(R_0 - r)/(2(Dt)^{0,5})], \quad (2)$$

где: при  $t=0$   $r=R_0$ ;  $\operatorname{erf}$  – 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:

$$C(r, t) = C_g + (C_0 - C_g)[1 - (r/R_0)1,51] \exp[-5,79(Fo - Fo_1)], \quad (3)$$

Соотношения (2) и (3) при их подстановке в уравнение (1) при условии,  $C(r, t) = C_{cr}$  на границе гель – раствор, позволяют получить выражения для толщины зоны гелеобразования волокна в явном виде,

как функцию времени для определенного значения критической концентрации  $C_{cr}$ .

Из соотношений (2 и 3) следует:

$$R_g(t) = (Dt/[erf^{-1}()])^{1/2}, \text{ при } 0 < t < t_1, \quad (4)$$

$$R_g(t) = R_0(1 - [1 - \exp(5,79(Fo - Fo_1))]^{1/1,51}), \text{ при } t_g > t > t_1 \quad (5)$$

где  $erf^{-1}$  – обратная функция erf;  $\theta = (C - C_g)/(C_0 - C_g)$  – безразмерная относительная концентрация;  $Fo(t) = Dt/R_0^2$ .

Важным параметром для исследования явления гелеобразования, оказывающим влияние на качество получаемых волокон, является скорость образования геля  $V_g = dR_g(t)/dt$ .

Для получения расчетных соотношений проведем дифференцирование соотношений (4,5), в результате получим:

$$V_g = 1/2(D/[t erf^{-1}()])^{1/2} \text{ при } 0 < t < t_1, \quad (6)$$

$$V_g = 5,79DR_0^{-1} \exp(5,79(Fo - Fo_1)) [1 - \exp((Fo - Fo_1))]^{(-0,51)/1,51} \quad (7)$$

, при  $t_g > t > t_1$

Вычислительный эксперимент проводился для полиакрилонитрил-водно-роданидного раствора, при следующих значениях параметров процесса формования: радиусе нити  $R_0 = 0,105$  мм, начальная температура равна температуре осадителя в ванне  $T_0 = T_s = 11^{\circ}\text{C}$ ; концентрации осадителя (воды) в ванне  $C_s = 90\%$  и начальной концентрации в растворе полимера  $C_0 = 42,7\%$ . Для определения критической концентрации из работ [7,8] использована соответствующая фазовая диаграмма раствора полимера.

### Результаты и их обсуждение

Для оценки применимости полученных по методу А.И. Вейника [6] расчетных соотношений к изучаемому явлению гелеобразования, проведено сравнение с расчетами по более сложной системе уравнений элонгационного течения неизотермической струи, которая состоит из двадцати уравнений и решается численными методами, вследствие ее нелинейности [9, 10]. Также результаты исследования толщины зоны гелеобразования сопоставлены с экспериментальными данными [11].

Результаты расчета по формулам (3,4) приведены на рисунке 1. Они хорошо согласуются с результатами эксперимента и кривые качественно совпадают с функцией  $R_g(t)$ , полученной в [11], и поэтому позволяют качественно объяснить ее S-образный вид. При этом следует отметить хорошее совпадение по времени полного гелеобразования  $t_g = 6,4$  с. и расчетное значение 6,7 с.

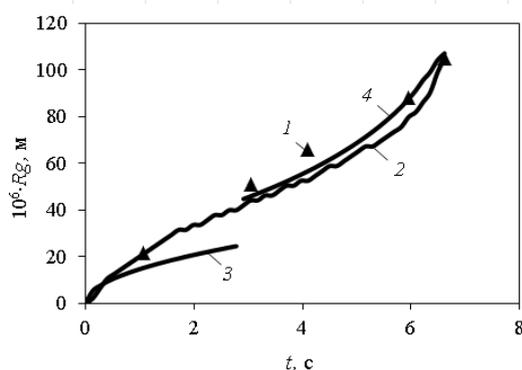


Рис. 1. Зависимость толщины зоны гелеобразования волокна  $R_g$  от времени  $t$ : 1 – (▲) экспериментальные данные [11], 2 – расчет по сложной системе уравнений, решаемой численными методами 3, 4 – расчет по формулам (4, 5)

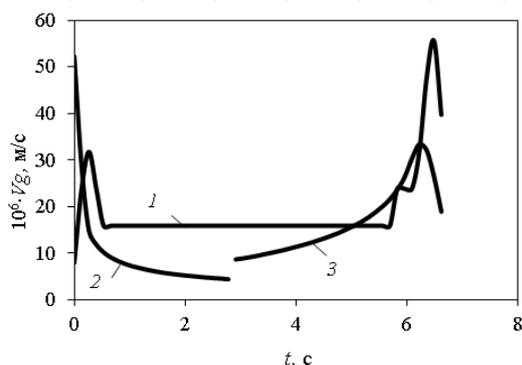


Рис. 2. Зависимость скорости образования геля  $V_g$  от времени  $t$ : 1 – расчет по сложной системе уравнений, решаемой численными методами, 2, 3 – расчет по формулам (6, 7)

Как видно из представленных на рисунке 2 зависимостей, при попадании струи прядильного раствора полимера в осадительную ванну, на начальном этапе скорость  $V_g$  достаточно велика, так как большая площадь контакта прядильного раствора и осадителя, в этот период происходит образование внешнего поверхностного слоя геля и на этом участке пути нити в ванне, она еще очень слаба. Далее, через некоторое время (0,5 сек.) реакция уже проходит внутри слабой нити, где процесс образования геля в виде каркаса происходит в замкнутом пространстве, активности каждого из диффундирующих компонентов в этих условиях равны, скорость практически постоянна, вязкость продолжает увеличиваться. Далее, при достижении времени близкого к полному гелеобразованию (5,5 с.) происходит быстрое вытеснение

остатков растворителя с возрастанием скорости и процесс гелеобразования завершается.

Результаты исследований по полученным формулам (6, 7) удовлетворительно согласуются с результатами решения по сложной системе уравнений, решаемой численными методами при  $t > t_1$ . На участке от 0,5 до 5,5 с. скорость гелеобразования  $V_g$  почти постоянная, такой режим может обусловить получение однородной структуры волокна.

### Заключение

Учитывая, что зависимости скорости гелеобразования от времени в научной литературе представлены мало, в большей степени изучаются и представляются расчетные соотношения и зависимости не от времени, а от других физико-химических параметров, таких как: концентрация компонентов, температуры и др. [1, 5, 12-14], следовательно актуальность и практическая значимость проведенных исследований заключается в том, что полученные расчетные соотношения (4-6) позволяют изучать явление гелеобразования посредством анализа изменения толщины зоны гелеобразования и скорости образования геля.

### Список литературы:

1. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон / К.Е. Перепелкин. – М.: Химия, 1985. – 208 с.
2. Нурмухаметова А.Н., Зенитова Л.А. Методы формования ПАН-прекурсора // Вестник технологического университета. 2022. Т.25. № 9. С.55-65.
3. Калабин А.Л., Пакшвер Э.А., Салахов М.А. Гелеобразование в фазовом пространстве при формовании химических волокон из растворов полимеров // Хим. волокна. 2010. – № 1. – С. 10-12.
4. Калабин А.Л., Пакшвер Э.А. Оценка влияния фазовой диаграммы на формование химических волокон из раствора // Хим. волокна. 2016. – № 5. – С. 16–19.
5. Зябицкий А. Теоретические основы формования волокон / А.Зябицкий. – М.: Химия, 1979. – 504 с.
6. Вейник А.И. Приближенный расчет процессов теплопроводности. М-Л.: Госэнергоиздат, 1959. 184 с.
7. 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.
8. Пакшвер, Э.А. О фазовых диаграммах тройных систем полиакрилонитрил-диметилформамид-вода и полиакрилонитрил-роданистый натрий-вода // XI Всесоюзная конф. по термодинамике органических соединений: тез. докл. – Горький: ГГУ, 1976. – С. 85-86.
9. Калабин А.Л., Пакшвер Э.А., Кукушкин Н.А. Исследование процесса гелеобразования при формовании химических волокон мокрым

- способом. Математическая модель // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1995. – Т.37. – В.6. – С.92-96.
10. Калабин А.Л., Керницкий А.В., Пакшвер Э.А. Программная система для моделирования физико-химических процессов формирования химических волокон и ее практическое применение // Химические волокна. 2008.- № 4.- С. 34-38.
  11. Межиров М.С. Новый метод исследования скорости гелеобразования при мокром формировании волокон // Хим. волокна, 1971. № 3. С. 13-15.
  12. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Панин Е.О., Раевская Е.Г., Ковалева Н.Ю., Роцин А.В. Исследование кинетических особенностей бимодального процесса гелеобразования в вязкотекучих жидкостях / Химическая физика, 2020, Т. 39, № 2, С. 18-29.
  13. Перепелкин К.Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
  14. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. – М.: Химия, 1974. – 256 с.

*Об авторе:*

КОЛЬЦОВ Игорь Викторович – аспирант кафедры программное обеспечение, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: seffseff@rambler.ru

## **Analytical evaluation of the thickness of the gelation zone and the rate of gel formation from a polymer spinning solution**

**I.V. Koltsov**

*Tver State Technical University, Tver*

This article presents the results of a study of the gelation process from a polymer spinning solution. This research was conducted on the basis of selected physicochemical parameters of the phenomenon, such as the thickness of the gelation zone  $R_g$  and the gelation rate  $V_g$ , with certain initial parameters and assumptions about the process. The results of the studies are in good agreement with the experimental data. In addition, a section has been determined where the gelation rate is almost constant; such a regime can result in obtaining a homogeneous fiber structure.

**Keywords:** *chemical fibers, gelation, phase diagram, gelation rate, gelation zone thickness, computational experiment.*

Дата поступления в редакцию: 16.06.2025.

Дата принятия в печать: 20.06.2025.