



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSONELOR VÂRSTNICE
AMFOSORU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN
IASI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția
Mediului



STUDII ASUPRA USCĂRII FILMELOR ȘI MEMBRANELOR POLIMERICE

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă

Doctorand:

Ing. Ciprian-Constantin Negoescu

IAȘI - 2013



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSONELOR VÂRSTNICE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407.

Proiectul **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407, este un proiect strategic care are ca obiectiv general *„Aplicarea de strategii manageriale, de cercetare și didactice destinate îmbunătățirii formării inițiale a viitorilor cercetători prin programul de studii universitare de doctorat, conform procesului de la Bologna, prin dezvoltarea unor competențe specifice cercetării științifice, dar și a unor competențe generale: managementul cercetării, competențe lingvistice și de comunicare, abilități de documentare, redactare, publicare și comunicare științifică, utilizarea mijloacelor moderne oferite de TIC, spiritul antreprenorial de transfer al rezultatelor cercetării. Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare și inovare va contribui pe termen lung la formarea doctoranzilor la nivel european cu preocupări interdisciplinare. Sprijinul financiar oferit doctoranzilor va asigura participarea la programe doctorale în țara și la stagii de cercetare în centre de cercetare sau universități din UE. Misiunea proiectului este formarea unui tânăr cercetător adaptat economiei de piață și noilor tehnologii, având cunoștințe teoretice, practice, economice și manageriale la nivel internațional, ce va promova principiile dezvoltării durabile și de protecție a mediului înconjurător.”*

Proiect finanțat în perioada 2010 - 2013

Finanțare proiect: **16.810.100,00 RON**

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihai BUDESCU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **8 noiembrie 2013** la ora **12⁰⁰**, în sala Proiecte Europene, etaj 6 al Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

“STUDII ASUPRA USCĂRII FILMELOR ȘI MEMBRANELOR POLIMERICE”

elaborată de domnul **ing. CIPRIAN-CONSTANTIN NEGOESCU** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

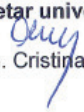
- | | |
|---|------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Dan Cașcaval
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Prof. univ. dr. ing. Anca Irina Galaction
Universitatea de Medicină și Farmacie „Gr. T. Popa” din Iași | referent oficial |
| 4. Prof. univ. dr. ing. Lucian Gavrilă
Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău | referent oficial |
| 5. Conf. univ. dr. ing. Gabriela Lisă
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | referent oficial |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,
Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

Mulțumiri

Doresc să adresez cele mai calde mulțumiri și recunoștință domnului Prof. Univ. Dr. Ing. Ioan Mămăligă pentru încrederea acordată, răbdarea și profesionalismul de care m-am bucurat în acești trei ani.

Adresez deosebite mulțumiri pe această cale cadrelor didactice din Departamentul de Inginerie Chimică pentru ideile, observațiile și sfaturile valoroase oferite pe parcursul studiilor.

Alese gânduri de mulțumire conf. dr. ing. Gabriela Liscă, conf. dr. ing. Eugen Horobă, prof. dr. ing. Dan Scutaru, asistent dr. ing. Iulian Nor pentru ajutorul pe care mi l-au oferit la efectuarea cercetărilor.

Nu în ultimul rând aș dori să le mulțumesc lui Toma Petru și lui Gheorghe Alexandroaiei pentru ajutorul acordat la realizarea instalațiilor și dispozitivelor experimentale.

CUPRINS

INTRODUCERE	1
Partea I. Stadiul cercetărilor	
CAPITOLUL I. Difuziunea solvent-polimer	7
I.1. Difuziunea Fick (Cazul I)	9
I.2. Difuziunea non-Fick	10
I.2.1 Temperatura de tranziție vitroasă (T _g)	10
I.2.2 Difuziunea Cazul II	14
I.2.3 Difuziunea în două stadii	15
I.3. Coeficienți de difuziune solvent-polimer	16
I.4. Modele de difuziune bazate pe teoria volumului liber	19
I.4.1. Modelul Fujita	20
I.4.2. Modelul Yasuda et al.	21
I.4.3. Modelul Vrentas și Duda	22
I.5. Modele de difuziune pentru sorbția în două stadii	24
I.5.1. Modelul <i>variable surface-concentration</i>	24
I.5.2. Modelul <i>diffusion-relaxation</i>	26
CAPITOLUL II. Echilibrul termodinamic polimer-solvent	27
II.1. Modelul UNIFAC-FV	27
II.2. Modelul Flory-Huggins	30
CAPITOLUL III. Uscarea filmelor și membranelor polimerice	35
III.1. Aspecte generale	35
III.2. Transferul de masă în faza gazoasă	38
III.3. Modele de uscare	40
III.4. Metode de obținere a filmelor și membranelor polimerice	43

Partea a II-a. Contribuții proprii

CAPITOLUL IV. Materiale, instalații și tehnici de investigare

IV.1. Materiale	46
IV.2. Instalații și tehnici de investigare	47

CAPITOLUL V. Studii cinetice privind sorbția

solvent – polimer	59
V.1. Acetat de celuloză-diclorometan (CA-DCM)	60
V.2. Acetat de celuloză-tetrahidrofuran (CA-THF)	65
V.3. Polivinil alcool-apă (PVA- apă)	71
V.4. Poliacetat de vinil-metanol (PVAc-metanol)	75
V.5. Poliacetat de vinil-cloroform (PVAc-cloroform)	78
V.6. Poliacetat de vinil-diclorometan (PVAc-DCM)	81
V.7. Concluzii	84

CAPITOLUL VI. Studiul echilibrului

solvent – polimer	85
VI.1. Acetat de celuloză-diclorometan (CA-DCM)	86
VI.2. Acetat de celuloză-tetrahidrofuran (CA-THF)	89
VI.3. Polivinil alcool-apă (PVA-apă)	92
VI.4. Poliacetat de vinil-metanol (PVAc-metanol)	96
VI.5. Poliacetat de vinil-cloroform (PVAc-cloroform)	98
VI.6. Poliacetat de vinil-diclorometan (PVAc-DCM)	101
VI.7. Concluzii	104

CAPITOLUL VII. Studiul influenței unor

parametri asupra uscării	105
VII.1. Polivinil alcool-apă (PVA-apă)	105
VII.2. Poliacetat de vinil-diclorometan (PVAc-DCM)	111
VII.3. Acetat de celuloză-tetrahidrofuran (CA-THF)	116
VII.4. Modelarea uscării filmelor polimerice	123
VII.5. Concluzii	129

CAPITOLUL VIII. Concluzii generale

Activitatea științifică a doctorandului	134
Anexe	136
Bibliografie	143

Rezumatul lucrării prezintă într-o formă succintă, rezultatele originale obținute și concluziile generale. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, figuri și tabele utilizate în cadrul tezei.

Introducere

Uscarea filmelor și membranelor de polimeri joacă un rol important în obținerea a numeroase produse cu aplicații în tehnologiile de vârf. Se menționează foliile pentru protecția ecranelor LCD, fabricarea PLED-urilor (*polymer light emitting diodes*), mediile de stocare optice (CD, DVD), celulele solare organice, foliile autocolante, celule de combustie, membranele polimerice cu aplicații în diferite operații de separare, etc. [1-14].

Utilizarea unor noi metode de separare (ultrafiltrare, osmoză inversă, electrodializă, pervaporație etc) care permit randamente mari și costuri energetice reduse impune ca obiectiv găsirea de materiale noi din care pot fi confecționate membranele și de obicei se utilizează materiale polimerice.

Uscătoarele industriale pentru uscarea peliculelor polimerice sunt în mare parte de tip cameră de uscare cu tamburi pe care circula o bandă suport sau direct pelicula de polimer. Utilizarea acestor uscătoare este determinată de asigurarea unui timp mare de staționare ca urmare a duratei mari de uscare a filmelor polimerice. Timpul îndelungat de uscare este determinat de valori foarte mici ale coeficienților de difuziune solvent-polimer ($D_{\text{solvent-polimer}} = 10^{-11}$ - 10^{-16} m²/s).

La uscarea peliculelor polimerice se pot considera trei grupe de factori care au influență majoră asupra operației:

1. factori referitori la condițiile de uscare și geometria uscătorului (temperatura gazului de uscare, presiunea, viteza gazului de uscare, compoziția gazului, factori geometrici);
2. factori care se referă la difuziunea solventului în interiorul soluției/peliculei de polimer (temperatura, compoziția peliculei, tip de polimer, structură, etc);
3. factori care fac legătura între faza soluție/peliculă și faza gazoasă (factori care iau în considerare echilibrul și transformările care apar la interfața peliculă/gaz).

Urmărind uscarea unei pelicule de polimer în condiții de operare impuse, se obține o curbă de uscare (variația conținutului de solvent din peliculă în timp) de următoarea formă:

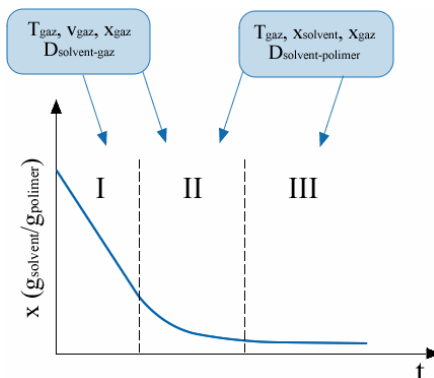


Figura 1. Imagine generică a unei curbe de uscare a peliculelor polimerice

Parametrii și ponderea lor în operația de uscare permit identificarea a trei zone care apar pe un grafic în care se reprezintă variația masei solventului în timp:

Zona I - în care conținutul de solvent scade rapid și liniar cu timpul, comportare controlată de factorii din grupa 1 și care apare la începutul uscării;

Zona II - în care conținutul de solvent din film variază neliniar, comportare controlată atât de factorii din grupa 1 cât și de cei din grupa 2 și reprezintă legătura între zona I și zona următoare (III);

Zona III este ultima zonă de uscare, iar conținutul de solvent scade lent liniar cu timpul, are durată cea mai mare și reprezintă cea mai mare contribuție asupra timpului de uscare. În această zonă acționează preponderent factorii din grupa 2. Factorii din grupa 3 prezintă importanță pe tot domeniul de uscare.

Având în vedere aceste aspecte, este necesară cunoașterea echilibrelor de fază și a coeficienților de difuziune în sistemele polimer-solvent, deoarece prezintă o importanță deosebită la eliminarea solvenților sau monomerilor din polimeri, modelarea transferului de masă prin membrane polimerice, eliberarea controlată a unor principii active din medicamente încapsulate, etc. Se evidențiază faptul că temperatura și compoziția au o puternică influență atât asupra echilibrului la interfața polimer-solvent cât și asupra coeficienților de difuziune.

Deoarece structura soluțiilor de polimeri este mult mai complicată decât a soluțiilor obișnuite, adică prezintă o abatere foarte mare de la legea lui Raoult, descrierea echilibrului termodinamic necesită obținerea unui număr mare de date experimentale și utilizarea unor modele complexe.

Spre deosebire de materialele poroase, care prezintă suprafață internă, în cazul sistemelor polimer-solvent moleculele de solvent nu se rețin pe suprafață, ci sunt dizolvate în polimer.

O soluție de polimer poate fi descrisă ca un amestec de lichide, dintre care unul, polimerul, este foarte vâscos și nevolatil.

Referitor la echilibrul polimer-solvent și la difuziunea în polimeri, pe plan mondial, există preocupări intense, iar cercetările sunt orientate pe următoarele direcții:

- descrierea echilibrelor binare polimer-solvent,
- descrierea echilibrelor ternare polimer-solvent-solvent,
- studiul difuziunii unui solvent în polimer sau într-o soluție formată din polimer și un al doilea solvent.

Este important de menționat efectul progresului tehnologic accelerat care a permis investigarea difuziunii și echilibrului termodinamic cu instrumente tot mai sofisticate și obținerea de date experimentale foarte precise.

Având în vedere aceste aspecte, obiectivul general al tezei de doctorat a fost reprezentat de *Studiul factorilor care influențează uscarea filmelor și membranelor polimerice*.

Deoarece asupra uscării intervin mai mulți factori, care au fost clasificați anterior pe categorii, teza de doctorat are următoarele obiective specifice:

- *studiul cineticii în sisteme polimer-solvent*

Pentru diferite sisteme polimer-solvent (acetat de celuloză-diclorometan, acetat de celuloză-tetrahidrofuran, poliacetat de vinil-metanol, poliacetat de vinil-cloroform, poliacetat de vinil-diclorometan, polivinil alcool-apă) s-au obținut curbe cinetice de sorbție a solvenților în filme de polimer pe baza cărora s-a stabilit mecanismul de difuziune și s-au determinat valorile coeficientului de difuziune solvent-polimer.

- *studiul echilibrului interfazic polimer-solvent*

Pentru sistemele investigate anterior s-au obținut date de echilibru în diferite condiții de operare. Datele experimentale au fost corelate cu modele consacrate din literatura de specialitate.

- *studiul uscării unor pelicule polimerice în scopul evidențierii influenței condițiilor de uscare*

Au fost alese trei sisteme polimer-solvent pe care s-au studiat efectele temperaturii și vitezei agentului de uscare asupra variației conținutului de solvent din film și aspectul filmelor rezultate.

Aceste obiective specifice au putut fi realizate prin conceperea și construirea unor dispozitive și instalații de laborator pe care s-au efectuat măsurătorile experimentale. Astfel, au fost concepute următoarele instalații și dispozitive:

1. instalație pentru studiul echilibrului și difuziunii în sisteme polimer-solvent,
2. instalație de uscare a filmelor polimerice,
3. dispozitiv de omogenizare pentru obținerea soluțiilor de polimer.

Teza de doctorat este structurată în două părți: Partea I, „Stadiul cercetărilor”, conținând trei capitole și Partea a II-a, „Contribuții proprii”, desfășurată pe patru capitole. Lucrarea mai conține: Introducere, Concluzii generale, Activitatea științifică a doctorandului, Anexe și Bibliografie.

Partea I prezintă studiul literaturii de specialitate și este compusă din trei capitole.

În primul capitol, care se referă la difuziunea solvenților în filme de polimeri, sunt prezentate tipurile de difuziune, tipuri de coeficienți de difuziune și modele de difuziune des întâlnite în literatură pentru descrierea teoretică a fenomenului. Totodată este evidențiată influența unor parametri asupra difuziunii, precum temperatura și concentrația solventului în film.

Capitolul al doilea se referă la importanța cunoașterii echilibrului termodinamic solvent-polimer și cuprinde descrierea a două dintre cele mai importante și folosite modele din literatură.

Al treilea capitol prezintă aspecte generale legate de uscarea filmelor și membranelor polimerice, modelarea matematică a procesului de uscare și metodele de obținere a filmelor.

Partea a II-a reprezintă contribuțiile proprii și este structurată pe patru capitole.

În capitolul patru sunt prezentate materialele investigate, instalațiile experimentale concepute și construite în cadrul studiilor doctorale care au făcut posibile determinările pe

sistemele polimer-solvent investigate, precum și principiile care stau la baza tehnicii de măsurare utilizate. Astfel, este prezentată în detaliu instalația experimentală pentru studiul cineticii și echilibrului termodinamic.

Capitolul cinci prezintă studiile cinetice efectuate pe sistemele acetat de celuloză-diclorometan, acetat de celuloză-tetrahidrofuran, polivinil alcool-apă, poliacetat de vinil-metanol, poliacetat de vinil-cloroform, poliacetat de vinil-diclorometan.

Experimentele au fost efectuate pentru a pune în evidență tipul de difuziune întâlnit la sorbția vaporilor de solvent în filmele de polimer și pentru a determina coeficientul de difuziune $D_{\text{solvent-polimer}}$. Deoarece temperatura și conținutul de solvent din film sunt factori care influențează atât tipul de difuziune cât și coeficientul de difuziune, a fost necesar ca experimentele să fie desfășurate la temperaturi diferite și la mai multe activități ale solventului. Prin compararea datelor experimentale proprii cu cele din literatură se evidențiază faptul că instalația propusă se poate folosi la studiul cineticii în sistemele polimer-solvent.

Capitolul șase prezintă rezultatele obținute în urma experimentelor care au vizat studiul echilibrului termodinamic la sorbția solvenților în filme de polimeri. Astfel, a fost urmărită variația conținutului de solvent din film în funcție de activitatea din celula de sorbție și s-au determinat valorile parametrului de interacțiune Flory-Huggins (χ) solvent-polimer.

Studiile de echilibru termodinamic la sorbția solvenților în filme de polimeri s-au efectuat pe aceleași sisteme polimer-solvent pe care a fost investigată și difuziunea, deoarece în urma experimentelor cinetice se colectează automat și date de echilibru: acetat de celuloză-diclorometan, acetat de celuloză-tetrahidrofuran, polivinil alcool-apă, poliacetat de vinil-metanol, poliacetat de vinil-cloroform, poliacetat de vinil-diclorometan. Pentru unele sisteme solvent-polimer datele experimentale au fost comparate cu cele calculate pe baza modelului predictiv UNIFAC-FV.

În capitolul șapte sunt prezentate studiile de uscare efectuate pe trei sisteme polimer-solvent: polivinil alcool-apă, poliacetat de vinil-diclorometan, acetat de celuloză-tetrahidrofuran și s-a avut în vedere evidențierea influenței temperaturii și vitezei gazului de uscare asupra uscării filmelor polimerice. Totodată, capitolul prezintă și modelarea matematică a filmelor polimerice.

Concluziile generale ale studiilor experimentale și ale rezultatelor obținute sunt prezentate în capitolul opt.

Teza de doctorat se extinde pe mai mult de 150 pagini, conține 141 de figuri și 12 tabele în partea originală, și peste 140 de referințe bibliografice.

Rezultatele cercetărilor din prezenta teză de doctorat au fost diseminate după cum urmează: 3 lucrări publicate sau acceptate pentru publicare în reviste cotate ISI, 1 lucrare publicată în revistă indexată BDI (B+), 4 participări la conferințe naționale și internaționale.

CAPITOLUL IV. Materiale, instalații și tehnici de investigare

IV.1. Materiale

Studiile cinetice și termodinamice s-au desfășurat pe filme subțiri din polimerii: **acetat de celuloză (CA), poliacetat de vinil (PVAc), polivinil alcool (PVA)**

Solvenții pentru care s-au obținut valorile coeficientului de difuziune și a echilibrului termodinamic sunt diclormetan (DCM), cloroform, metanol, tetrahidrofuran (THF) și apă.

Studiile de uscare a filmelor polimerice s-au desfășurat pe sistemele PVAc-DCM, PVA-apă, CA-THF.

IV.2 Instalații și tehnici de investigare

O etapă importantă a studiului experimental a fost reprezentată de găsirea unor mijloace tehnice adecvate care să permită obținerea unor date experimentale precise.

Astfel, instalația experimentală pentru studiul **difuziunii și a echilibrului termodinamic** la sorbția solvenților în filme și membrane polimerice a fost concepută în cadrul studiilor doctorale CUANTUMDOC și construită în atelierul mecanic al departamentului de Fenomene de Transfer al Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului din cadrul Universității Tehnice “Gheorghe Asachi” din Iași.

Instalația a trecut prin mai multe etape de îmbunătățire, iar versiunea finală este prezentată în figura 4.2.

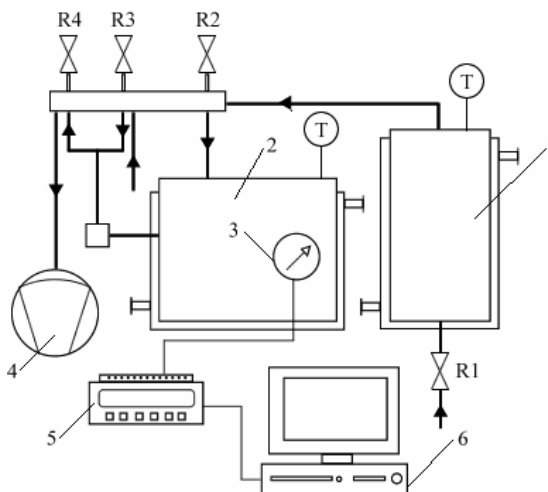


Figura. 4.2. Schema instalației experimentale

Părțile componente cuprind rezervorul cu solvent (1), celula de sorbție (2), traductorul de presiune (3), pompa de vid (4), *data logger* (5), computerul (6), senzorii de temperatură (T), robinetii R1, R2, R3, R4.

Pe parcursul experimentului, traductorul (3) măsoară variația în timp a presiunii, variație care este înregistrată de *data logger*-ul GRAPHTEC GL 800 (5), iar datele sunt prelucrate cu ajutorul calculatorului (6). Pompa de vid este produsă de ILMVAC Germania, iar vidul maxim care se poate obține este de 10^{-2} mbar.

Principiul de funcționare al metodei se numește “pressure-decay”, este descris în figura 4.4 și se bazează pe legătura directă dintre variația presiunii dintr-un volum constant în timpul sorbției solventului în filmul polimeric și masa sorbită la un moment dat.

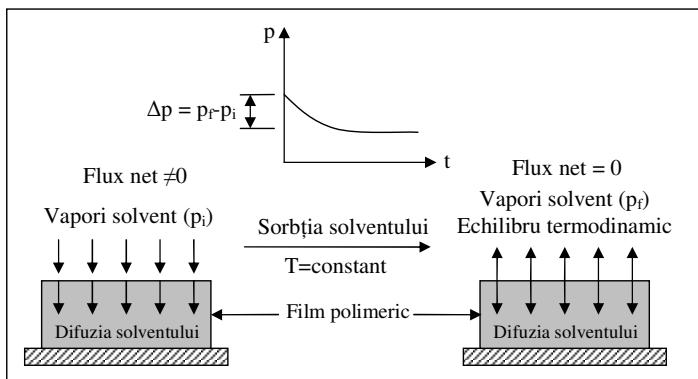


Fig. 4.4. Principiul de funcționare al metodei pressure-decay

La momentul inițial, vaporii de solvent încep să difuzeze în filmul de polimer uscat, ceea ce duce la scăderea presiunii din celula de sorbție.

Sorbția are loc un anumit timp, după care se atinge echilibrul termodinamic, iar traductorul de presiune nu mai indică nici o variație. Variația presiunii (Δp) este convertită în variație de masă (Δm) de solvent sorbit folosind ecuația de stare a gazelor ideale și ecuația Antoine.

Deși această metodă nu este nouă, a fost folosită în special la presiuni mari ($>>1$ bar) în studii de permeabilitate și solubilitate a gazelor în lichide și membrane polimerice, iar instalațiile descrise în literatură sunt diferite din punct de vedere constructiv de cea propusă [131-136].

Noutatea instalației experimentale constă în faptul că permite studiul difuziei și a echilibrului termodinamic în sisteme polimer-solvent, la presiuni mici (<1 bar), la diferite activități ale solvenților și poate concura în precizie cu metodele gravimetrice. Pentru a valida aplicabilitatea acestei metode în condițiile de lucru, coeficienții de difuziune și valorile echilibrului termodinamic au fost comparate cu cele existente în literatura de specialitate.

Studiile de **uscarea a filmelor și membranelor** polimerice au fost efectuate pe o instalație de laborator concepută în cadrul studiilor doctorale CUANTUMDOC și construită în atelierul

mechanic al departamentului de Fenomene de Transfer al Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului din cadrul Universității Tehnice “Gheorghe Asachi” din Iași.

Instalația a trecut prin mai multe etape de îmbunătățire, iar versiunea finală este prezentată în figura 4.9.

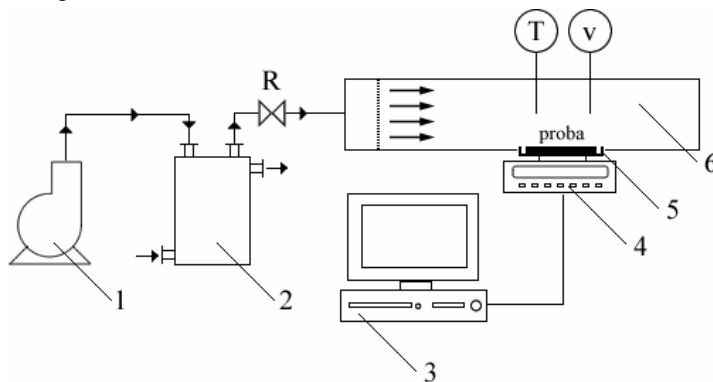


Figura 4.9. Instalație pentru studiul uscării filmelor și membranelor polimerice

Instalația experimentală este compusă din ventilator (1), schimbător de căldură (2), robinet (R), computer (3), balanță analitică (4), suport pentru probă (5), tunel de uscare (6), senzor de temperatură (T), anemometru (v).

Fluxul de aer de uscare este asigurat de ventilatorul de presiune medie (1), trece prin schimbătorul de căldură tip serpentină (2) și ajunge în tunelul de uscare (6) unde se află proba.

Viteza aerului de uscare din tunel este reglată cu ajutorul robinetului (R), iar temperatura și viteza sunt monitorizate cu senzorul (T), respectiv anemometrul (v). Temperatura agentului termic din schimbătorul de căldură este menținută constantă la valoarea dorită cu ajutorul unui crio-termostat Julabo F12 (nu apare în figură), astfel încât experimentele se pot efectua la diverse valori ale temperaturii, indiferent de temperatura din laborator.

Variația în timp a masei probei în timpul uscării este măsurată de balanța Precisa® XT 220A, care este conectată la computer. Acesta operează softul BALINT și permite înregistrarea datelor care apoi sunt prelucrate în Microsoft® Excel.

Proba este reprezentată de o cantitate de soluție de polimer care este adusă în suportul așezat pe balanță.

CAPITOLUL V. Studii cinetice privind sorbția solvent – polimer

Acest capitol prezintă studiile cinetice efectuate pe sistemele acetat de celuloză-diclorometan, acetat de celuloză-tetrahidrofuran, polivinil alcool-apă, poliacetat de vinil-metanol, poliacetat de vinil-cloroform, poliacetat de vinil-diclorometan.

Experimentele au fost efectuate pentru a pune în evidență tipul de difuziune întâlnit la sorbția vaporilor de solvent în filmele de polimer și pentru a determina coeficientul de difuziune.

Informațiile privind tipul de difuziune se obțin din alura curbelor cinetice, iar pentru calculul coeficientului de difuziune este necesară panta tangentei inițiale la curbă. Se reprezintă grafic variația raportului dintre masa de solvent sorbit la un moment dat și masa sorbită la echilibru (M/M_{eq}) în funcție de $\sqrt{t}$.

Este cunoscut faptul că temperatura și conținutul de solvent din film sunt factori care influențează atât tipul de difuziune cât și coeficientul de difuziune. Astfel, a fost necesar ca experimentele să fie desfășurate la temperaturi diferite și la mai multe activități ale solventului.

Experimentele de sorbție a solvenților s-au efectuat în trepte, la temperatură constantă a celei de sorbție.

Sistemul PVAc-metanol a fost investigat în principal pentru a putea valida metoda experimentală propusă. Acest sistem binar a fost intens studiat de mulți autori, și astfel s-a putut face o comparație între datele proprii și cele prezentate în literatura de specialitate.

Frecvența măsurărilor a fost de o secundă pentru toate experimentele.

V.1. Acetat de celuloză-diclorometan (CA-DCM)

Pentru determinarea tipului de difuziune și a coeficientului de difuziune, sistemul CA-DCM a fost investigat cinetic la temperaturile de 30°C și 40°C. Pentru temperatura de 30°C, activitățile solventului au fost 0.197, 0.283, 0.361, 0.43, 0.512, 0.594. Grosimea filmului uscat rezultată din calcul a fost $\delta = 130 \mu\text{m}$.

Curbele cinetice la sorbția diclorometanului în acetat de celuloză la 30°C sunt prezentate în figurile 5.1-5.6 ca variația raportului M/M_{eq} în funcție de $\sqrt{t}$.

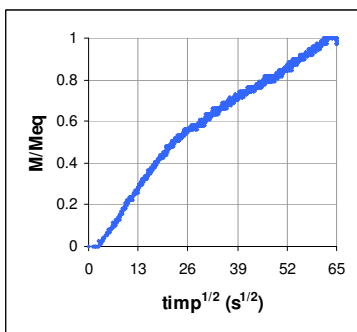


Figura 5.1. Curbă cinetică de sorbție a DCM în CA, activitate 0.197

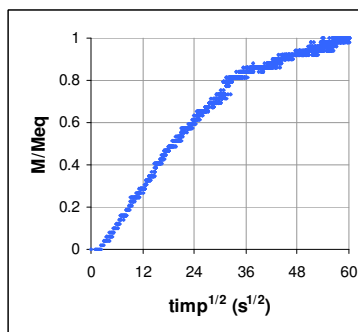


Figura 5.3. Curbă cinetică de sorbție a DCM în CA, activitate 0.361

Studiul cinetic la sorbția diclormetanului în acetat de celuloză la temperatura de 40°C a fost efectuat la activitățile: 0.206, 0.277, 0.347, 0.416, 0.492, 0.561, 0.63 și grosimea filmului uscat $\delta = 144 \mu\text{m}$.

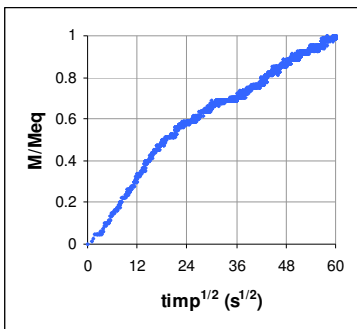


Figura 5.8. Curbă cinetică de sorbție a DCM în CA, activitate 0.206

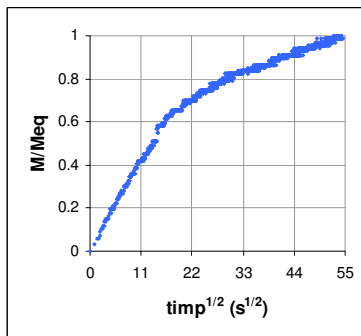


Figura 5.13. Curbă cinetică de sorbție a DCM în CA, activitate 0.561

Influența temperaturii asupra difuziunii în sistemul diclormetan-acetat de celuloză este prezentată în figura 5.16. Se poate observa aceeași tendință a primei valori de a fi mai mare decât următoarea, care corespunde unui raport masic mai mare. Creșterea temperaturii duce la o creștere a coeficientului de difuziune, mai ales la valori mai mari ale concentrației medii.

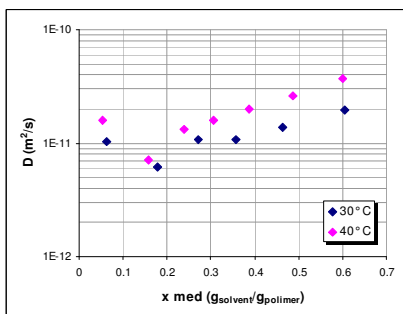


Figura 5.16. Compararea coeficienților de difuziune la 30°C și 40°C

V.2. Acetat de celuloză-tetrahidrofur (CA-THF)

Determinarea tipului de difuziune și a coeficienților de difuziune pe sistemul CA-THF a fost efectuată la temperaturile de 40°C și 50°C. Activitățile tetrahidrofurului pentru temperatura de 40°C au fost 0.37, 0.526, 0.624, 0.694, 0.758, 0.78, iar grosimea filmului uscat obținută din calcul $\delta = 130 \mu\text{m}$.

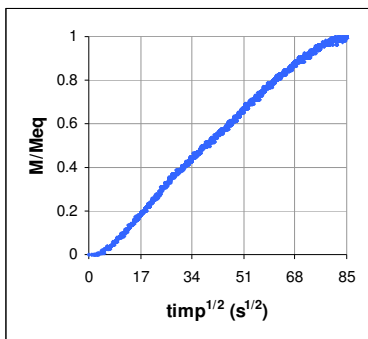


Figura 5.17. Curbă cinetică de sorbție a THF în CA, activitate 0.37

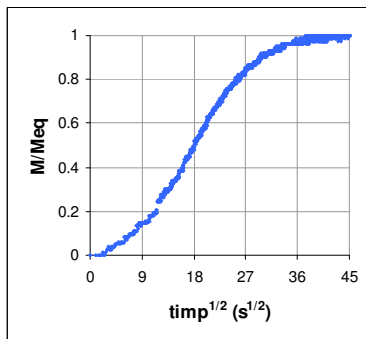


Figura 5.18. Curbă cinetică de sorbție a THF în CA, activitate 0.526

În figura 5.31 este reprezentată grafic variația coeficientului de difuziune în funcție de concentrația medie la cele două temperaturi la care s-au desfășurat studiile.

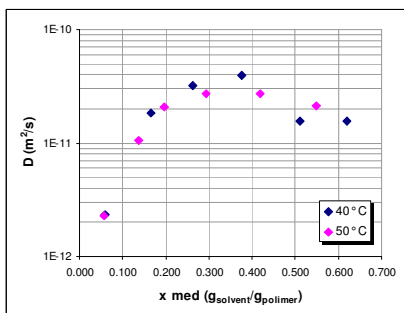


Figura 5.31. Coeficienți de difuziune tetrahidrofuran-acetat de celuloză (50°C și 40°C)

V.3. Polivinil alcool-apă (PVA- apă)

Determinarea tipului de difuziune și a coeficienților de difuziune pe sistemul PVA-apă a fost efectuată la temperaturile de 50°C și 60°C. Activitățile solventului pentru temperatura de 50°C au fost 0.427, 0.591 și 0.706, pe o grosime grosime a filmului uscat obținută din calcul $\delta = 79 \mu m$. Curbele cinetice la sorbția apei în filme de PVA la 50°C sunt prezentate în figurile 5.33, 5.34, 5.35 ca variația raportului M/Meq în funcție de $\sqrt{t}$.

Alura curbelor rezultate în urma procesului de difuziune indică o comportare tip Fick.

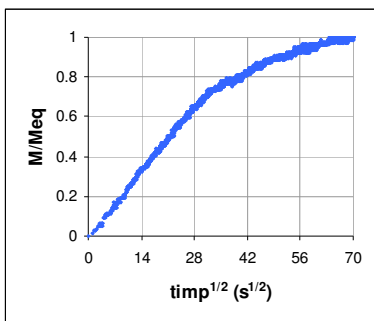


Figura 5.33 Curbă cinetică de sorbție a apei în PVA, activitate 0.427

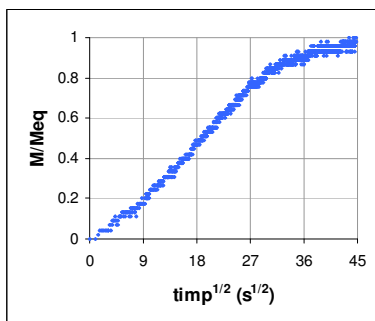


Figura 5.35 Curbă cinetică de sorbție a apei în PVA, activitate 0.706

Pentru temperatura de 60°C activitățile solventului din celula de sorbție au fost 0.396, 0.541, 0.65, 0.733, iar cinetica difuziunii apei în filmul de polivinil alcool este prezentată în figurile 5.37, 5.38, 5.39 și 5.40. Alura celor patru curbe cinetice indică o difuziune tip Fick, iar la sfârșitul experimentului se ajunge la un conținut relativ mic de solvent în film $x = 0.101$ g_{solvent}/g_{polimer}.

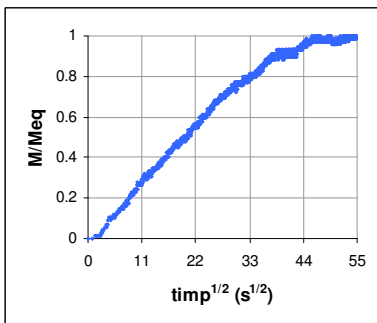


Figura 5.37 Curbă cinetică de sorbție a apei în PVA, activitate 0.396

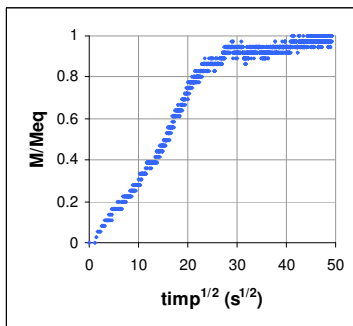


Figura 5.40 Curbă cinetică de sorbție a apei în PVA, activitate 0.733

Din figura 5.42 se poate observa o influență relativ mică a temperaturii asupra difuziunii apei în PVA, toate valorile având același ordin de mărime pe intervalul de concentrație studiat.

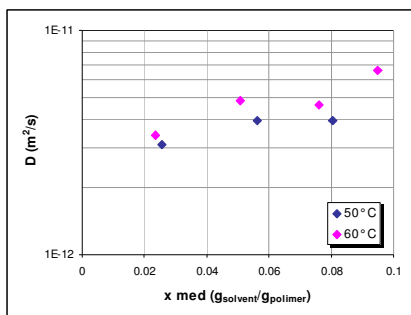


Figura 5.42. Comparația coeficienților de difuziune la 50°C și 60°C

V.4. Poliacetat de vinil-metanol (PVAc-metanol)

Difuziunea metanolului în filme de poliacetat de vinil a fost studiată la temperatura de 40°C. Această temperatură a fost aleasă deoarece în literatura de specialitate difuziunea la această valoare este prezentată de mai mulți autori și astfel s-a putut face o comparație cu datele experimentale proprii. Difuziunea a fost investigată pe acest sistem la mai multe activități ale metanolului, iar figurile 5.43, 5.44, 5.45, 5.46 prezintă curbele cinetice de sorbție la activitățile 0.416, 0.552, 0.613, 0.741, grosimea filmului fiind $\delta = 65 \mu\text{m}$.

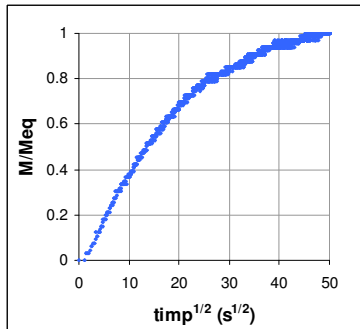


Figura 5.43 Curbă cinetică de sorbție a metanolului în PVAc, activitate 0.416

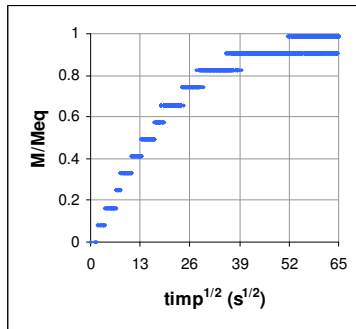


Figura 5.44 Curbă cinetică de sorbție a metanolului în PVAc, activitate 0.552

Valorile coeficientului de difuziune obținute în urma experimentelor cinetice sunt prezentate în figura 5.47 și sunt comparate cu datele disponibile în literatură [137, 138]. Pe intervalul de concentrație studiat se poate observa o concordanță bună între valorile obținute pe instalația propusă și cele găsite de alți autori.

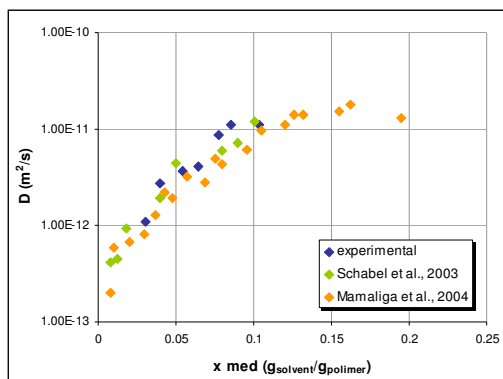


Figura 5.47. Comparația cu valorile
din literatură 40°C [137, 138]

V.5. Poliacetat de vinil-cloroform (PVAc-cloroform)

Difuziunea a fost studiată pe acest sistem la temperaturile de 25°C și 40°C. Exemple de curbe cinetice de sorbție a cloroformului în poliacetat de vinil la 25°C sunt prezentate în figurile 5.49, 5.50, 5.51, 5.52. Activitățile solventului corespunzătoare treptelor experimentale sunt 0.197, 0.304, 0.34, 0.429, iar grosimea inițială a filmului uscat obținută din calcul $\delta = 88 \mu\text{m}$.

Din alura curbelor rezultate în urma procesului de difuziune, comportamentul se încadrează în clasificarea tip cazul II non-Fick, atunci când viteza de difuziune este mai mare decât viteza de relaxare a lanțurilor rețelei polimerice.

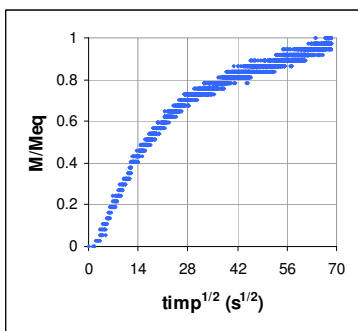


Figura 5.49 Curbă cinetică de sorbție a
cloroformului în PVAc, activitate 0.197

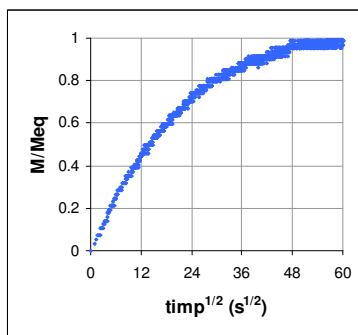


Figura 5.52 Curbă cinetică de sorbție a
cloroformului în PVAc, activitate 0.429

Pentru temperatura de 40°C, exemple de cinetica sorbției cloroformului în PVAc la activitățile 0.235, 0.31, 0.378, 0.437 sunt prezentate în figurile 5.54, 5.55, 5.56, 5.57. Dacă se are în vedere faptul că temperatura de lucru 40°C este deasupra T_g , alura celor patru curbe cinetice

indică o difuziune tip Fick, timpul de relaxare a lanțurilor polimerice fiind mai mare decât viteza de difuziune. Acest comportament este cel mai bine observat în figura 5.55 la valoarea de 0.31 a activității clorofomului, unde variația M/M_{eq} este aproximativ liniară cu $\sqrt{t}$.

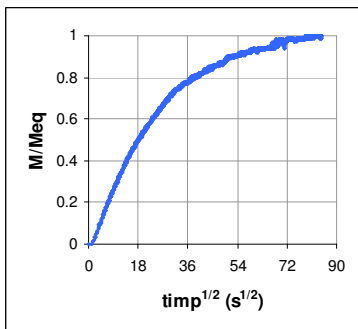


Figura 5.54 Curbă cinetică de sorbție a clorofomului în PVAc, activitate 0.235

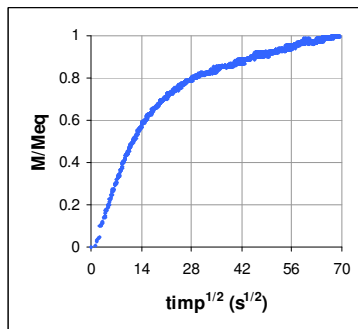


Figura 5.57 Curbă cinetică de sorbție a clorofomului în PVAc, activitate 0.437

Înfluența temperaturii asupra difuziunii clorofomului în PVAc este pusă în evidență în figura 5.59, unde se observă că la valori mici ale concentrației solventului în film nu există diferențe mari între coeficienții de difuziune, dar pe măsură ce se avansează pe intervalul x_{med} diferența între valori este mai mare.

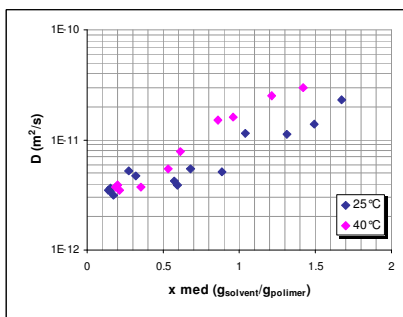


Figura 5.59. Compararea coeficienților de difuziune la 25°C și 40°C

V.6. Poliacetat de vinil-diclorometan (PVAc-DCM)

Difuziunea diclorometanului în filme de PVAc a fost studiată la temperaturile de 30°C și 40°C. Domeniul de concentrație investigat este 0.2-1.2 $g_{solvent}/g_{polimer}$ pentru ambele temperaturi, iar experimentele au fost desfășurate în trepte, la fel ca și în celelalte cazuri.

Figura 5.62 prezintă comparația valorilor coeficientului de difuziune ale diclormetanului în PVAc pentru cele două valori ale temperaturii.

Astfel, se poate observa că $D_{\text{solvent-polimer}}$ este influențat de concentrație pentru valori mici x_{med} , iar influența temperaturii este prezentă doar pentru concentrații mari ale solventului.

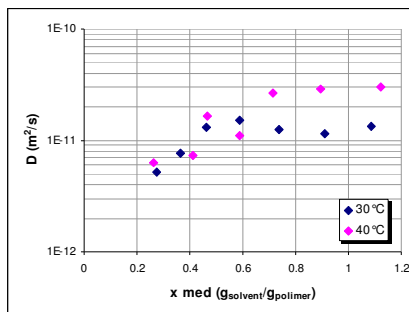


Figura 5.62. Comparația coeficienților de difuziune la 30°C și 40°C

V.7. Concluzii

Valorile coeficientului de difuziune relativ mare la concentrații mici în comparație cu cele corespunzătoare unor concentrații mai mari indică o comportare complexă la difuziune a sistemelor polimer-solvent.

La stabilirea tipului de difuziune la sorbția solventilor în filme polimerice trebuie să se aibă în vedere temperatura de lucru și concentrația solventului din probă, deoarece comportamentul cinetic nu este întotdeauna ușor de încadrat în una din clasificările descrise în literatura de specialitate.

În majoritatea sistemelor polimer-solvent temperatura și concentrația solventului duc la o creștere a coeficientului de difuziune.

Valorile coeficientului de difuziune a metanolului în poliacetat de vinil au fost comparate și sunt în acord cu cele găsite de alți autori și sugerează că metoda experimentală propusă poate fi folosită în studii cinetice pe sisteme polimer-solvent.

Pe lângă exemplele de difuziune în două stadii prezentate în acest capitol, o comportare de acest fel este întâlnită și la difuziunea diclormetanului în filme de triacetat de celuloză, iar studiul este prezentat pe larg în lucrarea „SOME ASPECTS OF TWO STAGE DIFFUSION IN POLYMER FILMS AND MEMBRANES”, **Ioan Mamaliga, Ciprian Negoescu**, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 11, 2012, elaborată în cadrul studiilor doctorale și este atașată tezei de doctorat.

CAPITOLUL VI. Studiul echilibrului solvent – polimer

Acest capitol prezintă rezultatele obținute în urma experimentelor care au vizat studiul echilibrului termodinamic la sorbția solvenților în filme de polimeri. Astfel, a fost urmărită variația conținutului de solvent din film în funcție de activitatea din celula de sorbție și s-au determinat valorile parametrului de interacțiune Flory-Huggins (χ) solvent-polimer.

Activitatea solventului este exprimată ca raportul dintre presiunea vaporilor de solvent din celulă, la echilibru, și presiunea vaporilor la saturație corespunzătoare temperaturii de lucru.

Presiunea din celulă este indicată de traductorul de presiune, iar presiunea vaporilor la saturație se determină cu ajutorul ecuației Antoine.

Pentru determinarea parametrului de interacțiune polimer-solvent, datele experimentale obținute sunt corelate cu modelul Flory-Huggins (FH). Variația parametrului de interacțiune χ este reprezentată în funcție de fracția volumică a solventului. Valoarea parametrului Flory-Huggins oferă informații despre tipul de interacțiune dintre moleculele de solvent și polimer, o valoare negativă reprezintă o interacțiune atractivă, iar o valoare pozitivă reprezintă o interacțiune repulsivă [88]. În funcție de valoarea parametrului, se poate estima dacă un polimer se dizolvă ușor sau nu în solventul studiat. Potrivit literaturii de specialitate, o valoare negativă a parametrului de interacțiune asigură dizolvarea polimerului. Totodată, χ este întâlnit în factorul termodinamic al modelului Vrentas și Duda cu ajutorul căruia se poate estima coeficientul de difuziune în sisteme polimer-solvent.

Studiile de echilibru termodinamic la sorbția solvenților în filme de polimeri s-au efectuat pe aceleași sisteme polimer-solvent pe care a fost investigată și difuziunea, deoarece în urma experimentelor cinetice se colectează automat și date de echilibru: acetat de celuloză-diclorometan, acetat de celuloză-tetrahidrofuran, polivinil alcool-apă, poliacetat de vinil-metanol, poliacetat de vinil-cloroform, poliacetat de vinil-diclorometan.

VI.1. Acetat de celuloză-diclorometan (CA-DCM)

Pentru determinarea dependenței conținutului de solvent din film și activitatea solventului, experimentele pe sistemul acetat de celuloză-diclorometan au fost realizate la două temperaturi, 30°C și 40°C.

Din figura 6.1 se observă o creștere a conținutului de solvent în film odată cu creșterea activității solventului din celula de sorbție, comportare care este în concordanță cu așteptările teoretice.

Pentru a obține valorile parametrului de interacțiune polimer-solvent, în modelul Flory-Huggins (FH) (ec. 6.1) sunt introduse valorile activității din celulă și fracțiile volumice ale solventului din filmul polimeric și se calculează valorile pentru χ (ec. 6.2). Aceste valori sunt reprezentate grafic în funcție de fracția volumică a solventului și se obține ecuația de regresie după care variază parametrul de interacțiune.

Curbele FH din figurile 6.1 și 6.3 pentru cele două valori ale temperaturii au fost trasate pentru χ constant (mediu) și χ dependent de concentrația solventului din film, iar potrivirea cea mai bună se obține pentru parametrul de interacțiune variabil. Valoarea χ constant de obține prin medierea valorilor pe intervalul de concentrație investigat și este posibilă deoarece nu apar variații semnificative ale parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică.

Corelările cu χ constant se obțin pentru valoarea de -0.47 la 30°C și -0.36 pentru 40°C.

Valorile χ depind de temperatura și fracția volumică a solventului, iar în figurile 6.2 și 6.4 este pusă în evidență această comportare. (6.2)

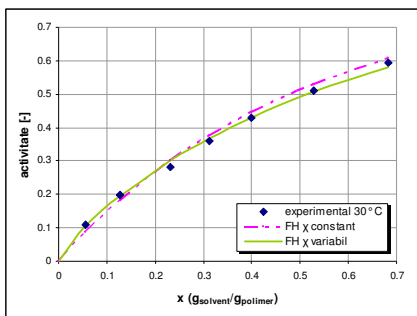


Figura 6.1. Variația conținutului de diclorometan în funcție de activitate (30°C)

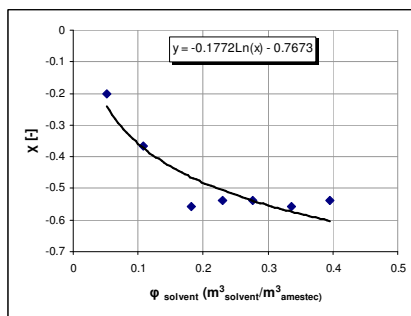


Figura 6.2. Variația parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică a solventului (30°C)

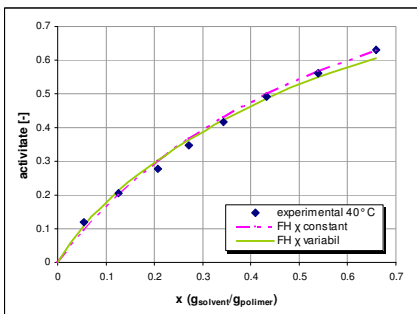


Figura 6.3. Variația conținutului de diclorometan în funcție de activitate (40°C)

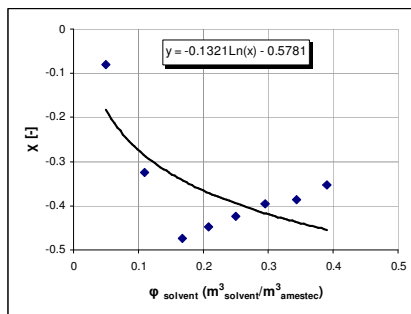


Figura 6.4. Variația parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică a solventului (40°C)

VI.2. Acetat de celuloză-tetrahidrofuran (CA-THF)

Experimentele pe sistemul acetat de celuloză-tetrahidrofuran au fost realizate la două temperaturi, 40°C și 50°C, pentru determinarea dependenței conținutului de solvent din film în funcție de activitatea solventului și calcularea parametrului de interacțiune.

Din figurile 6.6 și 6.8 se observă o creștere a conținutului de solvent în film pe măsură ce se lucrează la activități mai mari în celula de sorbie.

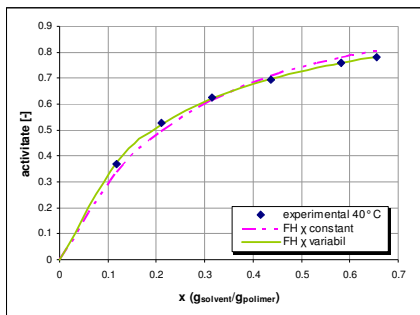


Figura 6.6. Variația conținutului de tetrahidrofuran în funcție de activitate (40°C)

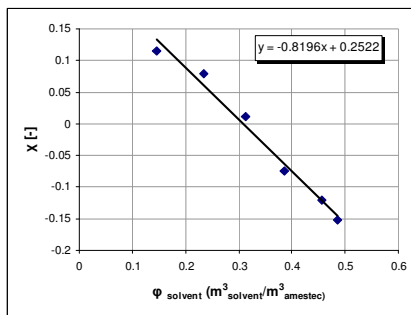


Figura 6.7. Variația parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică a solventului (40°C)

Datele experimentale prelucrate cu ajutorul modelului Flory-Huggins dau o variație liniară a parametrului de interacțiune χ , în funcție de fracția volumică a solventului (Figurile 6.7 și 6.9). În figurile 6.6 și 6.8 curbele FH sunt trasate pentru valori variabile și constante ale parametrului de interacțiune solvent-polimer, iar cea mai bună potrivire se obține pentru χ variabil. Valoarea χ mediu este -0.023 pentru temperatura de 40°C, respectiv 0.11 pentru 50°C.

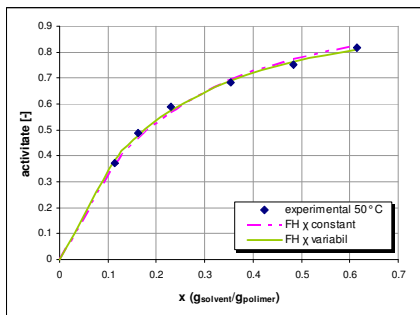


Figura 6.8. Variația conținutului de tetrahidrofuran în funcție de activitate (50°C)

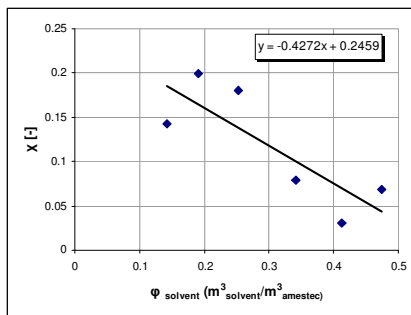


Figura 6.9. Variația parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică a solventului (50°C)

VI.3. Polivinil alcool-apă (PVA-apă)

Pentru determinarea dependenței conținutului de solvent din film și activitatea solventului, experimentele pe sistemul polivinil alcool au fost realizate la două temperaturi, 50°C și 60°C. Datele experimentale au fost comparate cu cele din literatură și cu estimările rezultate

după rezolvarea modelului UNIFAC-FV și reprezintă un test pentru instalația experimentală propusă. Din figura 6.15 se observă o concordanță bună între valorile determinate experimental și cele raportate de alți autori, însă modelul UNIFAC-FV subestimează valorile activității, mai ales după valoarea 0.7. Kannan și colab. [139] au investigat posibilitatea estimării activității apei în mai multe sisteme apă-polimer, inclusiv apă-PVA folosind modelul UNIFAC original și modificat (UNIFAC-vdW-FV, Entropic-FV). Ei au observat că deși UNIFAC-vdW-FV dă rezultate mai bune față de celelalte modele, estimările pentru sistemul apă-PVA nu sunt satisfăcătoare (Figura 6.16).

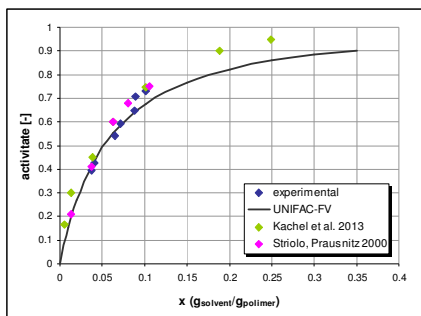


Figura 6.15. Comparare cu valorile teoretice și din literatură [100, 140]

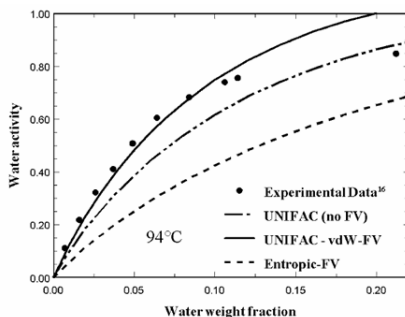


Figura 6.16. Valoarea activității apei în funcție de fracția masică în sistemul apă-PVA (Kannan și colab., 2005) [80]

VI.4. Poliacetat de vinil-metanol (PVAc-metanol)

Studiul echilibrului termodinamic pentru sistemul PVAc-metanol s-a realizat la temperatura de 40°C și a avut în vedere determinarea variației concentrației solventului în film în funcție de activitatea solventului din celulă și calcularea parametrului de interacțiune solvent-polimer.

În figura 6.19 este prezentată comparația dintre valorile experimentale proprii, cele determinate de alți autori și estimările rezultate după rezolvarea modelului UNIFAC-FV.

Graficul dependenței conținutului de metanol din filmul de PVAc și activitatea solventului pune în evidență supraestimarea valorilor calculate cu modelul UNIFAC-FV după valoarea de 0.5 a activității, dar arată o concordanță bună între datele experimentale proprii și cele găsite în literatura de specialitate.

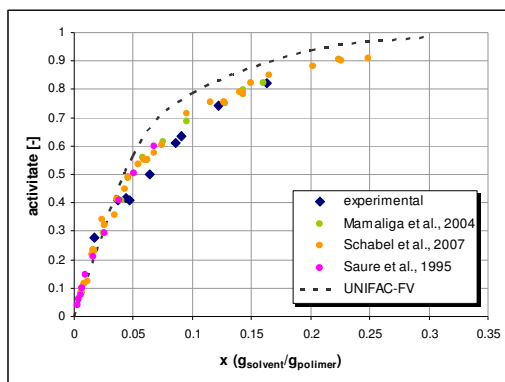


Figura 6.19. Comparație cu valorile teoretice și din literatură [138, 59, 141]

VI.5. Poliacetat de vinil-clorofrom (PVAc-clorofrom)

Studiul echilibrului termodinamic la sorbția clorofromului în filme de poliacetat de vinil s-a realizat la temperaturile de 25°C și 40°C și a avut în vedere determinarea variației concentrației solventului în film în funcție de activitatea solventului din celulă și calcularea parametrului de interacțiune solvent-polimer.

Dependența conținutului de solvent din film în funcție de activitate este prezentată în figurile 6.20 și 6.22. Graficele sunt în concordanță cu așteptările teoretice și arată o creștere a concentrației solventului în film pe măsură ce este crescută activitatea.

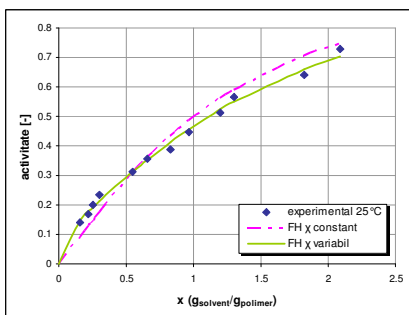


Figura 6.20. Variația conținutului de clorofrom în funcție de activitate (25°C)

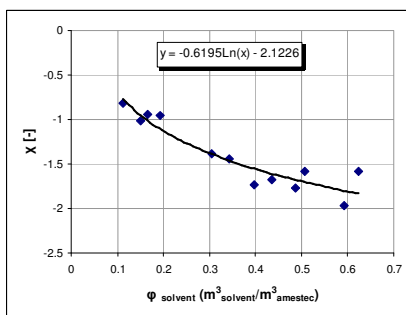


Figura 6.21. Variația parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică a solventului (25°C)

În figurile 6.21 și 6.23 se regăsesc valorile parametrului de interacțiune solvent-polimer calculate cu modelul Flory-Huggins în funcție de fracția volumică a solventului din film.

Valorile χ pentru cele două temperaturi prezintă o scădere pe măsură ce concentrația de solvent în film crește.

Ecuatiile de regresie obținute au fost folosite la corelarea conținutului de solvent în funcție de activitate.

În figurile 6.20 și 6.22 curbele FH sunt trasate pentru valori variabile și constante ale parametrului de interacțiune solvent-polimer (χ mediu = -1.4 pentru 25°C și χ mediu = -0.75 pentru 40°C). Pentru ambele cazuri, cea mai bună potrivire a datelor experimentale se obține pentru valori variabile ale lui χ .

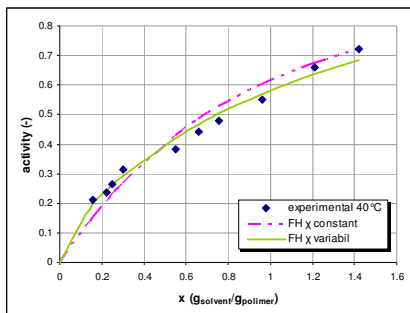


Figura 6.22. Variația conținutului de cloroform în funcție de activitate (40°C)

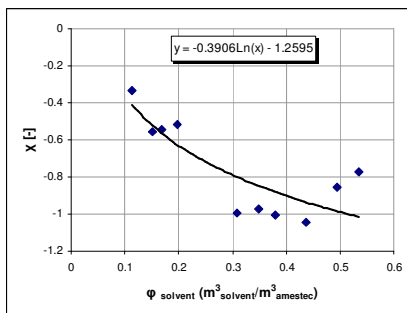


Figura 6.23. Variația parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică a solventului (40°C)

VI.6. Poliacetat de vinil-diclormetan (PVAc-DCM)

Experimentele pe sistemul poliacetat de vinil-diclormetan au fost realizate la două temperaturi, 30°C și 40°C, pentru determinarea dependenței conținutului de solvent din film, în funcție de activitatea solventului și calcularea parametrului de interacțiune.

Din figurile 6.24 și 6.26 se observă o creștere a conținutului de solvent în film pe măsură ce se lucrează la activități mai mari în celula de sorbție.

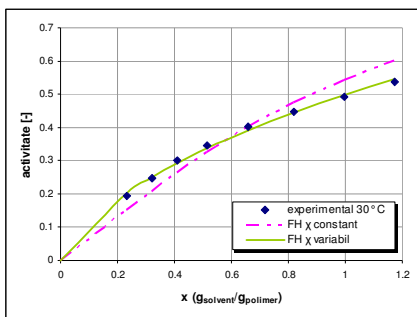


Figura 6.24. Variația conținutului de diclormetan în funcție de activitate (30°C)

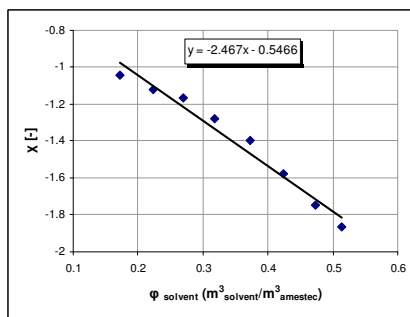


Figura 6.25. Variația parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică a solventului (30°C)

Pentru temperatura de 30°C, datele experimentale prelucrate cu ajutorul modelului Flory-Huggins dau o variație liniară a parametrului de interacțiune χ în funcție de fracția volumică a solventului (Figura 6.25), în timp ce pentru 40°C (Figura 6.27) nu se poate stabili o ecuație de regresie, deoarece valorile calculate sunt dispersate pe grafic.

În figurile 6.24 și 6.26 sunt prezentate corelările datelor experimentale cu modelul Flory-Huggins. În cazul temperaturii de 30°C, corelațiile sunt realizate la valori constante și variabile a parametrului de interacțiune (χ mediu = -1.39), iar cea mai bună potrivire se observă pentru valorile calculate cu ajutorul ecuației de regresie găsite.

Pentru temperatura de 40°C corelarea datelor experimentale s-a efectuat la valoarea medie χ mediu = -1.14 și se observă o potrivire mai bună decât în cazul precedent.

Aceste valori ale parametrului de interacțiune solvent-polimer indică faptul că DCM poate fi folosit la dizolvarea poliacetatului de vinil, iar din punct de vedere experimental, această afirmație se verifică, deoarece filmele de PVAc au fost obținute dintr-o soluție cu diclormetan.

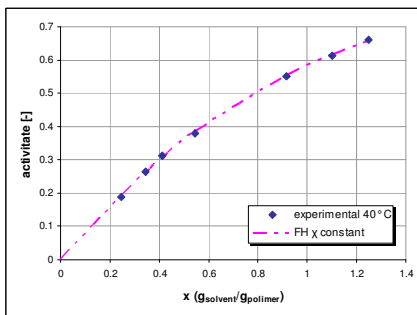


Figura 6.26. Variația conținutului de diclormetan în funcție de activitate (40°C)

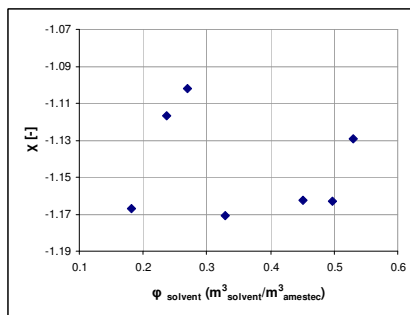


Figura 6.27. Variația parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică a solventului (40°C)

VI.7. Concluzii

Datele experimentale prezentate sunt în concordanță cu așteptările, din punct de vedere teoretic, și arată o creștere a conținutului de solvent în film direct proporțională cu activitatea din celula de sorbție. Se evidențiază faptul că temperatura la care se efectuează măsurătorile nu are influență asupra conținutului de solvent în film, ci doar asupra timpului la care se stabilește echilibrul (timpul scade odată cu creșterea temperaturii).

Estimările activității pentru sistemul PVA-apă cu modelele UNIFAC, UNIFAC-FV, UNIFAC-vdW-FV și Entropic-FV nu produc rezultate care să descrie sistemul cu acuratețe.

Ecuatiile de regresie pentru variația parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică a solventului nu se pot stabili în fiecare caz experimental deoarece apar comportări neobișnuite ale unor sisteme sau numărul punctelor experimentale este redus.

Din comparația datelor experimentale proprii cu cele din literatură și cele calculate cu modelul UNIFAC-FV, rezultă că instalația propusă poate fi folosită la studiul echilibrului termodinamic în sisteme polimer-solvent.

CAPITOLUL VII. Studiul influenței unor parametri asupra uscării

Acest capitol prezintă studiile de uscare efectuate pe trei sisteme polimer-solvent, polivinil alcool-apă, poliacetat de vinil-diclorometan, acetat de celuloză-tetrahidrofuran și au avut în vedere evidențierea influenței temperaturii și vitezei gazului de uscare asupra filmelor polimerice.

Experimentele au fost desfășurate pe instalația de laborator prezentată în capitolul patru.

Frecvența măsurărilor a fost de un minut pentru toate experimentele.

VII.1. Polivinil alcool-apă (PVA-apă)

Influența vitezei gazului de uscare

Pentru a pune în evidență influența vitezei gazului de uscare, experimentele pe sistemul PVA-apă au fost efectuate la vitezele de 0.2, 0.4 și 0.8 m/s la patru valori ale temperaturii: 40, 45, 50 și 60°C, soluția inițială de polimer având concentrația procentuală 5%.

Figurile 7.1, 7.2, 7.3 și 7.4 prezintă variația masei normate în funcție de timp la temperatură constantă și valori diferite ale gazului. Fiecare curbă de uscare este compusă din trei zone, astfel:

Zona 1, întâlnită la începutul experimentului, unde se observă o scădere liniară pronunțată a valorii **m normat**, iar cinetica este controlată de viteza agentului termic și evaporarea rapidă a solventului datorită coeficientului de difuziune mare.

Zona 2 se află în continuarea primei zone, iar cinetica este controlată atât de viteza gazului, dar mai ales de difuziunea solventului din soluția tot mai vâscoasă spre interfața gaz-lichid.

Zona 3 reprezintă ultima parte a experimentului și se observă o influență neglijabilă a vitezei gazului de uscare. Variația masei prezintă o scădere liniară, iar cinetica este controlată de valoarea mică a coeficientului de difuziune în filmul aproape uscat.

Din figurile prezentate se poate observa că timpul de uscare este invers proporțional cu viteza gazului din tunel.

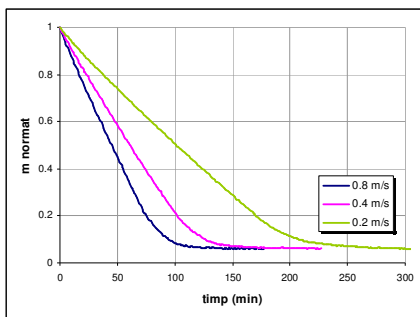


Figura 7.1. Curbe de uscare PVA-apă
Tgaz 40°C

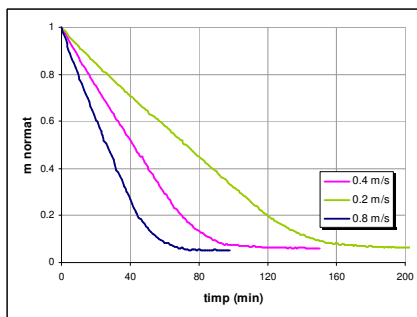


Figura 7.2. Curbe de uscare PVA-apă
Tgaz 50°C

Pentru temperaturile de 45 și 60°C, uscarea în sistemul PVA-apă a fost investigată la două valori ale gazului de uscare (0.4 și 0.8 m/s), deoarece la temperaturile anterioare, viteza de 0.2 m/s are o influență mică. Din figurile 7.3 și 7.4 se observă apariția celor trei zone ale curbelor de uscare.

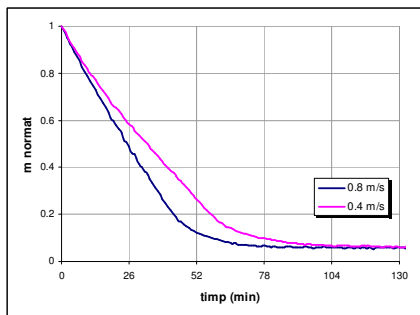


Figura 7.3. Curbe de uscare PVA-apă
Tgaz 60°C

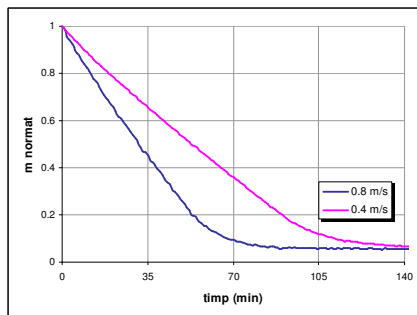


Figura 7.4. Curbe de uscare PVA-apă
Tgaz 45°C

Influența temperaturii

Pentru a pune în evidență influența temperaturii asupra uscării, variația masei normale în funcție de timp este reprezentată grafic la aceeași viteză a gazului, dar la temperaturi diferite. Din figurile 7.5 și 7.6 se observă o influență pozitivă asupra timpului de uscare până în zona a doua inclusiv, după care cinetica nu mai este influențată de viteza gazului.

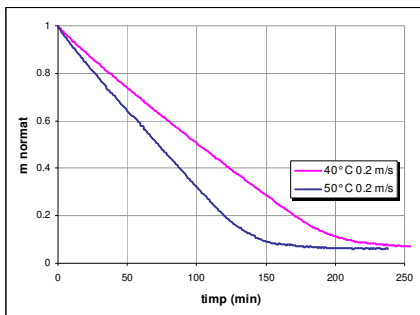


Figura 7.5. Curbe de uscare PVA-apă
vgaz 0.2 m/s

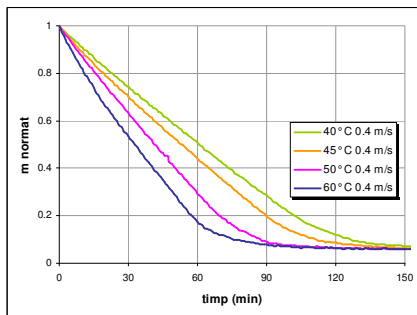


Figura 7.6. Curbe de uscare PVA-apă
vgaz 0.4 m/s

La o valoare a vitezei gazului de 0.8 m/s curbele cinetice sunt identice pe domeniul de timp investigat pentru temperaturile de 50 și 60°C, ceea ce indică apariția *skin*-ului pe suprafața soluției, iar procesul este controlat de coeficientul de difuziune al solventului prin această peliculă (figura 7.7).

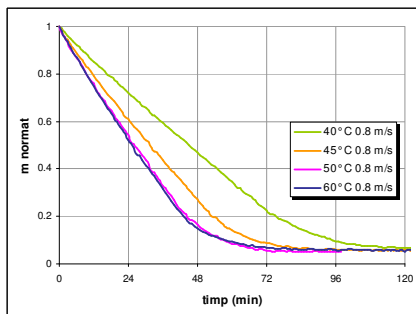


Figura 7.7. Curbe de uscare PVA-apă la viteză gazului 0.8 m/s

Aspectul filmelor pentru valorile temperaturilor 40, 45 și 50°C și vitezele gazului studiate sunt prezentate în figura 7.9 și se poate observa lipsa imperfecțiunilor. Pentru sistemul PVA-apă studiat la temperatura de 60°C, această comportare nu mai este valabilă, în interiorul filmului apar bule chiar și la viteze mici ale gazului (figura 7.10).



Figura 7.9. Aspect film PVA
(40°C, 45°C, 50°C - 0.2, 0.4, 0.8 m/s)



Figura 7.10. Aspect film PVA
(60°C, 0.2, 0.4, 0.8 m/s)

Având în vedere aspectul filmelor din cele două figuri corelat cu cineticile din figura 7.7, se poate concluziona că uscarea optimă se realizează la temperatura de 45°C și viteza gazului de uscare 0.8 m/s.

VII.2. Poliacetat de vinil-diclorometan (PVAc-DCM)

Influența vitezei gazului de uscare

Influența vitezei gazului de uscare asupra sistemului PVAc-DCM a fost pusă în evidență prin realizarea determinărilor experimentale la patru temperaturi 20, 30, 40, 25°C și trei viteze ale gazului de uscare 0.2, 0.4, 0.8 m/s.

Din figurile 7.11, 7.12, 7.13, 7.14 se observă că o creștere a vitezei gazului este însoțită de reducerea timpului de uscare până în zona a doua inclusiv.

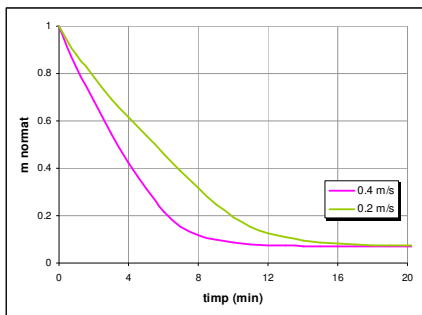


Figura 7.11. Curbe de uscare PVAc-DCM
Tgaz 20°C

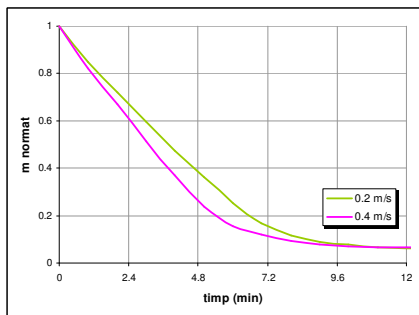


Figura 7.12. Curbe de uscare PVAc-DCM
Tgaz 30°C

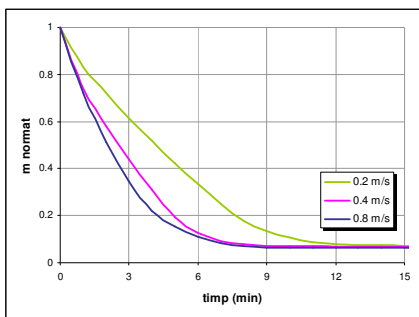


Figura 7.13. Curbe de uscare PVAc-DCM
Tgaz 40°C

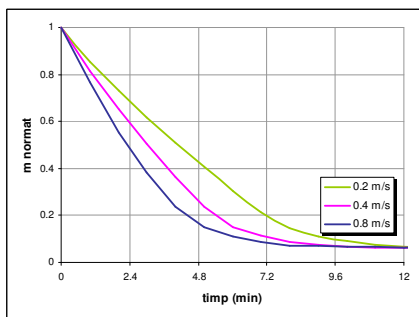


Figura 7.14. Curbe de uscare PVAc-DCM
Tgaz 25°C

Influența temperaturii

Din figura 7.15 se observă o influență mică a vitezei gazului pentru temperaturile de 25, 30 și 40°C, care pe o parte a domeniului din prima zonă se suprapun.

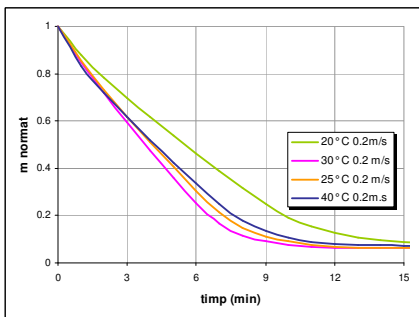


Figura 7.15. Curbe de uscare PVAc-DCM
vgaz 0.2 m/s

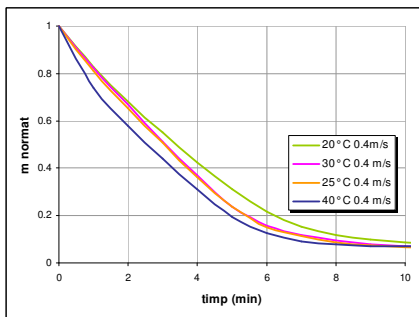


Figura 7.16. Curbe de uscare PVAc-DCM
vgaz 0.4 m/s

În figura 7.16 se pune în evidență aceeași tendință, dar pentru temperaturile de 25 și 30°C se observă o suprapunere aproximativ totală a curbelor de uscare.

Aceste suprapuneri pot fi puse pe seama apariției *skin*-ului la suprafață, care controlează uscarea prin valoarea mică a coeficientului de difuziune.

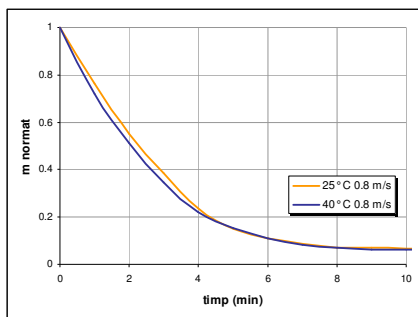


Figura 7.17. Curbe de uscare PVAc-DCM v_{gaz} 0.8 m/s

Aspectul filmelor obținute este prezentat în figurile de mai jos și se observă că, odată cu creșterea parametrilor uscării, își fac apariția defectele care evoluează de la încrețire, la formarea bulelor. Prin corelarea cu datele cinetice se poate indica o temperatură de 25°C și viteză 0.8 m/s pentru uscarea optimă.



Figura 7.19. Aspect film PVAc
(20, 25°C, 0.4, 0.8 m/s)



Figura 7.22. Aspect film PVAc
(40°C, 0.4 m/s)

VII.3. Acetat de celuloză-tetrahidrofuran (CA-THF)

Influența vitezei gazului de uscare

Experimentele au fost efectuate la temperaturile de 30, 40 și 50°C la trei viteze ale gazului de uscare: 0.2, 0.5 și 0.8 m/s. Acest sistem face excepție de la comportarea clasică, unde se pot pune în evidență trei zone pe curbele de uscare.

Din figurile curbelor de uscare se poate observa o zonă corespunzătoare unei cantități mari de solvent în probă, în care masa normală variază neliniar cu timpul și se continuă cu o zonă caracterizată de un conținut mic de solvent, unde raportul m/m_0 scade liniar cu timpul. Curbele de uscare se intersectează în anumite puncte și chiar se suprapun pe anumite domenii, ceea ce denotă un comportament complex la îndepărtarea solventului.

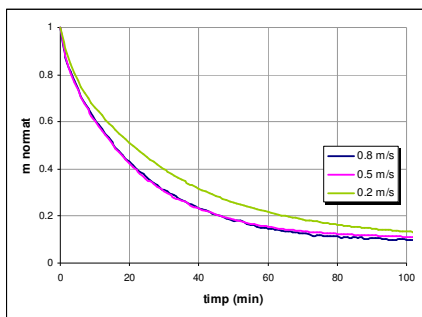


Figura 7.23. Curbe de uscare CA-THF
Tgaz 30°C

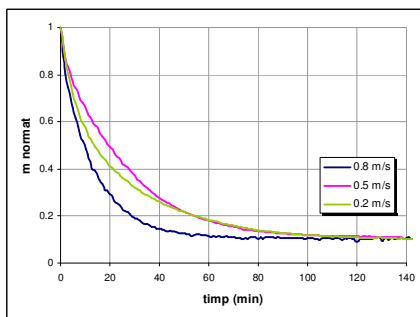


Figura 7.24. Curbe de uscare CA-THF
Tgaz 40°C

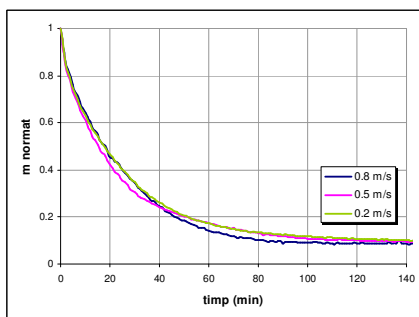


Figura 7.25. Curbe de uscare CA-THF
Tgaz 50°C

Influența temperaturii

După alura curbelor din figurile 7.26, 7.27 și 7.28, influența temperaturii nu pare să aibă o contribuție majoră ca în cazul sistemelor PVA-apă și PVAc-DCM, cu excepția cazului în care uscarea s-a desfășurat la 40°C și viteza gazului de 0.8 m/s (figura 7.28).

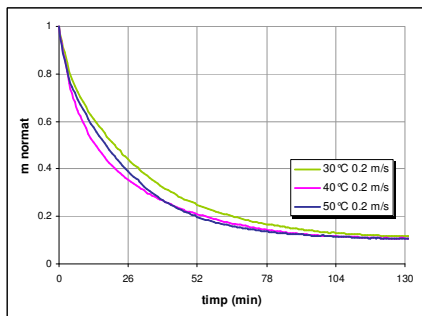


Figura 7.26. Curbe de uscare CA-THF
vgaz 0.2 m/s

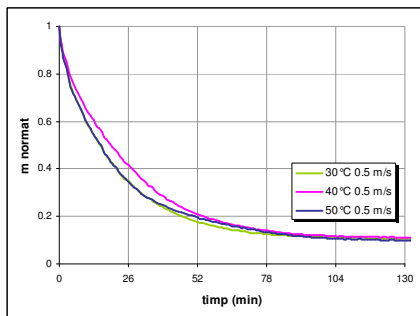


Figura 7.27. Curbe de uscare CA-THF
vgaz 0.5 m/s

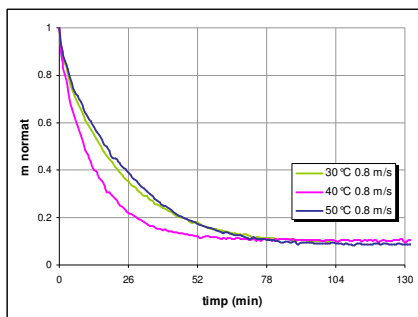


Figura 7.28. Curbe de uscare CA-THF v_gaz 0.8 m/s

Aspectul filmelor obținute în urma uscării este prezentat în figurile 7.30-7.38 și se poate observa apariția și evoluția defectelor pe suprafață (încrêțire, desprindere de suport) pe măsură ce parametrii uscării au fost crescuți. Chiar și după o corelare cu datele cinetice nu se pot indica parametrii la care uscarea se realizează optim, din punct de vedere tehnic.



Figura 7.30. Aspect film CA
(30°C, 0.2 m/s)



Figura 7.34. Aspect film CA
(40°C, 0.5 m/s)

VII.4. Modelarea uscării filmelor polimerice

Modelul fizic consideră un film de polimer dispus pe o suprafață plană cu grosimea inițială $\delta = 0$ la $t = 0$, iar temperatura este considerată uniformă (T_0).

Pentru modelarea uscării filmelor polimerice curba de uscare este împărțită în două perioade, astfel:

- Perioada I care este reprezentată de Zona I de uscare
- Perioada a II-a care este compusă din Zona II și Zona III de uscare

Compoziția inițială a filmului este $\bar{x}_A$ fracția masică a solventului și $\bar{x}_p$ fracția masică a polimerului.

La momentul $t = 0$ filmul este adus în contact cu aerul cald și solventul începe să se evapore. Suportul este impermeabil și menținut la $T = \text{constant}$.

Deoarece suportul filmului este din material care conduce foarte bine căldura (aluminiiu) și menținut în uscător la temperatura constantă, transferul termic se neglijează.

Pentru modelarea matematică se consideră următoarele ipoteze simplificatoare:

- transferul de masă este unidirecțional, perpendicular pe grosimea filmului
- modificarea dimensiunilor filmului are loc pe direcția grosimii acestuia
- transferul de caldură este neglijabil
- modificarea dimensiunii filmului este datorată doar pierderilor de solvent
- difuziunea solventului în film urmează legea I a lui Fick; sensul difuziunii este perpendicular pe film, difuziunea în celelalte direcții este neglijabilă
- sunt neglijate tensiunile care apar în film în timpul uscării

Până la atingerea echilibrului la interfața transferul de masă este dominat de rezistența filmului de gaz.

Presiunea parțială a solventului la interfață se determină cu modele de echilibru (Flory-Huggins), iar pentru concentrații mari de solvent, activitatea se poate considera $a_{\text{solvent}} \approx 0.9-0.99$ și $p_{\text{solv}}^{\text{ech}} \approx 0.95 \cdot p_{\text{vap}}^{(T)}$.

$$N_A = k_g \cdot A \cdot (p_{\text{vap}}^{\text{ech}} - p_{\text{vap}}^{\text{gaz}}) \quad (7.5)$$

Coeficientul de transfer de masă în faza gazoasă k_g se determină din ecuații criteriale:

$$Sh_g = c \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad (7.6)$$

În *VDI Wärmeatlas* [114] se poate găsi relația $Sh_g = 0.664 \cdot Re^{0.5} \cdot Sc^{0.33}$. Relația este valabilă pentru evaporarea de pe o suprafață plană. Din calcule cu datele experimentale de uscare pe sistemul PVAc-DCM, valoarea constantei c din relația (7.6) a fost adaptată în funcție de geometria uscătorului.

În perioada a doua de uscare, transferul solventului în soluția (filmul) de polimer este controlat de difuziune și descris de legea lui Fick. Considerând că dimensiunile filmului, coeficientul de difuziune și temperatura sunt constante, soluția ecuației care descrie variația conținutului de solvent în timp este dată de Crank [142]:

$$\bar{M} = \frac{M_{(t)} - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_A t}{\delta^2} \right] \quad (7.10)$$

în care:

$\bar{M}$ - masa de solvent normată, M_0 - masa inițială a soluției, M_{eq} - masa la echilibru a soluției, $M_{(t)}$ - masa soluției la momentul t , δ - grosimea filmului [m], t - timp [s], D_A - coeficient de difuziune solvent-polimer [m²/s]

În figura 7.39 este pusă în evidență variația masei filmului de PVAc în funcție de timp, pentru perioada I de uscare, atât pentru datele experimentale cât și pentru cele rezultate din calcul cu ecuația 7.5. Din grafic se observă o corelare bună pentru domeniul de timp scurt, în care evaporarea solventului din soluție poate fi considerată ca o evaporare a solventului pur de pe o suprafață.

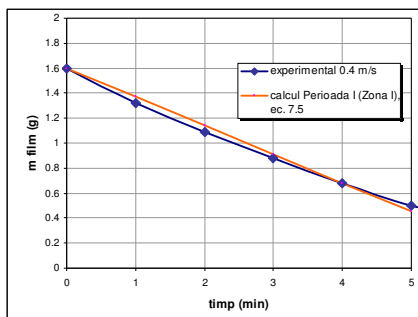


Figura 7.39. Comparația datelor experimentale cu cele rezultate din calcul (PVAc-DCM)

Datele experimentale și cele simulate cu ajutorul ecuației 7.11, pentru perioada a doua de uscare a sistemului PVAc-DCM sunt prezentate în figura 7.39. Graficul prezintă variația masei normale de solvent în funcție de timp. Se observă că relația 7.11 simulează bine variația masei normale pe ultimul interval de timp, în care influența vitezei gazului de uscare nu este pronunțată. Coeficientul de difuziune solvent-polimer este menținut constant ($D = 1E-11$) și determinat pe baza datelor experimentale de difuziune în sistemul PVAc-DCM. Potrivit ipotezelor simplificatoare din model, grosimea filmului este considerată constantă cu o valoare $\delta = 100\mu\text{m}$.

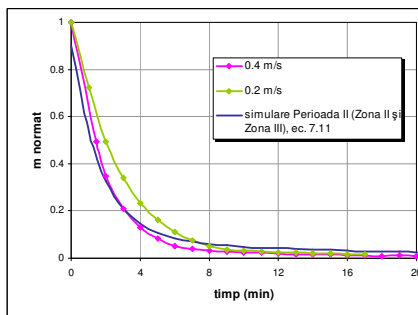


Figura 7.40. Comparația datelor experimentale cu cele simulate (PVAc-DCM)

În figura 7.41 este prezentată comparația datelor experimentale cu cele simulate pentru sistemul CA-THF. În acest caz, intervalul de timp nu se poate împărți în două perioade de uscare deoarece masa normală nu prezintă variație liniară la începutul experimentelor de uscare.

Deoarece din analiza datelor experimentale a rezultat că modificarea vitezei agentului de uscare influențează nesemnificativ variația masei în timp, s-a considerat că procesul este influențat în principal de difuziunea solvent - polimer. Astfel, pentru acest sistem s-a folosit doar ecuația 7.11 Pentru o simulare cât mai precisă, în model s-a luat în considerare variația grosimii

filmului în funcție de concentrația solventului. Pentru coeficientul de difuziune s-au folosit datele experimentale de difuziune proprii prezentate în Capitolul V. În aceste condiții se poate observa că relația 7.11 oferă o simulare bună la uscarea sistemului CA-THF.

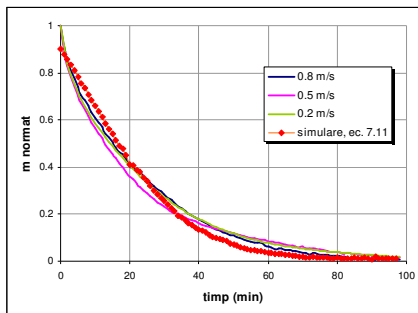


Figura 7.41. Comparația datelor experimentale cu cele simulate (CA-THF)

VII.5. Concluzii

Sistemele binare polimer-solvent prezintă o comportare complexă la uscare, o ajustare minimă a parametrilor poate face diferența dintre un film care poate corespunde calitativ cerințelor tehnice și unul care nu poate fi utilizat.

Uscarea este influențată atât de temperatura și viteza gazului, dar și de apariția unei pelicule la interfața lichid-gaz. Această peliculă limitează transferul de masă din faza lichidă în faza gazoasă, prin valoarea mică a coeficientului de difuziune.

În general, la îndepărtarea solvenților din soluții polimerice se pot pune în evidență trei zone pe curbele de uscare. Din studiile experimentale efectuate pe cele trei sisteme polimer-solvent, această afirmație este valabilă doar pentru PVA-apă și PVAc-DCM, sisteme ale căror curbe cinetice prezintă o evoluție „clasică”, în timp ce pentru CA-THF se pot considera doar două zone, iar curbele cinetice de uscare sunt caracteristice materialelor coloidale.

Din datele experimentale obținute la uscare și având în vedere aspectul filmelor rezultate, pentru sistemele PVA-apă și PVAc-DCM se pot stabili condițiile optime la care se poate realiza uscarea, în timp ce pentru sistemul CA-THF, nu se pot indica aceste condiții din cauza comportării complexe la uscare.

Pentru modelarea matematică a uscării filmelor polimerice trebuie să se aibă în vedere apariția zonelor de uscare, iar aceste zone sunt împărțite în perioade de uscare în funcție de sistemul polimer-solvent studiat. Pentru perioada I de uscare, atunci când evaporarea solventului din soluția polimerică poate fi aproximată ca o evaporare de solvent pur de pe o suprafață, fluxul de solvent evaporat se calculează în funcție de coeficientul de transfer de masă în faza gazoasă (k_g) determinat pe baza unor ecuații criteriale. Pentru perioada a II-a de uscare, atunci când soluția de polimer este foarte concentrată, simularea uscării se poate realiza cu ajutorul unei relații în care nu intervin variabile precum proprietățile agentului de uscare sau geometria uscătorului. Așa cum rezultă din datele experimentale obținute pentru unele sisteme acești

parametri nu prezintă influență majoră (zonele III de uscarea se suprapun în condiții diferite de temperatură sau viteză a agentului de uscarea). Pentru modelarea uscării în această zonă (care face parte din perioada a II-a) s-au utilizat datele de difuziune prezentate în capitolul V.

S-a constatat că modelele de uscarea utilizate corelează bine datele experimentale și pot fi utilizate pentru a estima uscarea unor filme polimerice în diverse condiții.

CAPITOLUL VIII. Concluzii generale

Uscarea filmelor și membranelor polimerice este un proces complex, influențat de foarte mulți factori între care există interacțiuni.

Obiectivul principal al cercetărilor din această lucrare a fost reprezentat de **studiul influenței factorilor care contribuie la uscarea peliculelor de polimer**.

Astfel, au fost studiate și analizate următoarele aspecte:

A. cinetica sorbției solvent-polimer

- s-au pus în evidență diferite tipuri de curbe cinetice care corespund unor comportamente specifice la difuziune (Fick, non-Fick, etc). La stabilirea tipului de difuziune la sorbția solventilor în filme polimerice, trebuie să se aibă în vedere temperatura de lucru și concentrația solventului din probă, deoarece comportamentul cinetic nu este întotdeauna ușor de încadrat în una din clasificările descrise în literatura de specialitate.

- a fost concepută și realizată prin mijloace proprii o instalație de laborator pentru studii cineticii și echilibrului termodinamic în sisteme polimer-solvent. Instalația a fost testată pe sisteme investigate de mai mulți autori prin tehnici performante, concordanța între datele proprii și cele din literatură fiind bună. Valorile coeficientului de difuziune a metanolului în poliacetat de vinil au fost comparate și sunt în acord cu cele găsite de alți autori și sugerează că metoda experimentală propusă poate fi folosită în studii cinetice pe sisteme polimer-solvent.

- s-au obținut curbe cinetice pentru șase sisteme polimer-solvent la diferite temperaturi și activități ale solventului.

- au fost determinați coeficienți de difuziune solvent-polimer, au fost comparați cu date din literatură și corelați pe baza modelelor existente. Pentru modelul Vrentas și Duda au fost adaptați parametrii pe baza datelor experimentale obținute. În majoritatea sistemelor polimer-solvent, temperatura și concentrația solventului duc la o creștere a coeficientului de difuziune.

Spre deosebire de difuziunea în gaze, unde teoriile disponibile pot descrie cu acuratețe procesul, difuziunea în sistemele solvent-polimer este un fenomen mai complicat. Se evidențiază faptul că temperatura de lucru, concentrația solventului în film, temperatura de tranziție vitrosă a polimerului sunt factori importanți de care trebuie ținut cont.

B. echilibrul interfațial solvent-polimer

- au fost investigate sisteme polimer-solvent pentru care s-au obținut date de echilibru la diferite temperaturi. Datele experimentale referitoare la echilibrul termodinamic prezentate sunt în concordanță cu așteptările din punct de vedere teoretic și arată o creștere a conținutului de

solvent în film direct proporțională cu activitatea din celula de sorbție. Se evidențiază faptul că temperatura la care se efectuează măsurătorile nu are influență asupra conținutului de solvent în film, ci doar asupra timpului la care se stabilește echilibrul (timpul scade odată cu creșterea temperaturii).

- datele au fost comparate cu cele din literatură și corelate pe baza unor modele (Flory-Huggins-corelativ, UNIFAC-FV predictiv). Estimările activității pentru sistemul PVA-apă cu modelele UNIFAC, UNIFAC-FV, UNIFAC-vdW-FV și Entropic-FV nu produc rezultate care să descrie sistemul cu acuratețe.

Ecuatiile de regresie pentru variația parametrului de interacțiune în funcție de fracția volumică a solventului nu se pot stabili în fiecare caz experimental deoarece apar comportări neobișnuite ale unor sisteme sau numărul punctelor experimentale este redus.

Din comparația datelor experimentale proprii cu cele din literatură și cele calculate cu modelul UNIFAC-FV rezultă că instalația propusă poate fi folosită la studiul echilibrului termodinamic în sisteme polimer-solvent.

C. uscarea filmelor polimerice

- s-au studiat influențele unor parametri asupra uscării filmelor polimerice într-o instalație de laborator de concepție proprie.

- au fost puse în evidență influența vitezei gazului și temperaturii asupra comportării filmelor la uscare. Uscarea este influențată atât de temperatura și viteza gazului, dar și de apariția unei pelicule la interfața lichid-gaz. Această peliculă limitează transferul de masă din faza lichidă în faza gazoasă prin valoarea mică a coeficientului de difuziune.

- uscarea filmelor polimerice a fost modelată matematic pe baza a două relații descrise în literatura de specialitate.

În general, la îndepărtarea solvenților din soluții polimerice se pot pune în evidență trei zone pe curbele de uscare. Din studiile experimentale efectuate pe cele trei sisteme polimer-solvent, această afirmație este valabilă doar pentru PVA-apă și PVAc-DCM, sisteme ale căror curbe cinetice prezintă o evoluție „clasică”, în timp ce pentru CA-THF se pot considera doar două zone, iar curbele cinetice de uscare sunt caracteristice materialelor coloidale.

Sistemele binare polimer-solvent prezintă o comportare complexă la uscare, o ajustare minimă a parametrilor poate face diferența dintre un film care poate corespunde calitativ cerințelor tehnice și unul care nu poate fi utilizat.

Datele experimentale de echilibru, difuziune și uscare au fost utilizate la modelarea matematică a uscării filmelor polimerice. În acest sens au fost alese două sisteme care prezintă comportări diferite în timpul uscării, PVAc-DCM, respectiv CA-THF. Pentru sistemul PVAc-DCM au fost utilizate două ecuații care simulează fenomenul pe cele două perioade de uscare, iar pentru sistemul CA-THF, modelarea s-a realizat cu o singură ecuație, deoarece pentru acest sistem se poate considera o singură perioadă de uscare.

Modelele utilizate la descrierea comportării la uscare a sistemelor investigate pot fi extinse pentru diferite condiții de operare (diferite grosimi ale filmului, valori ale temperaturii, vitezei agentului de uscare, coeficienți de difuziune solvent-polimer).

Activitatea științifică a doctorandului

Articole publicate în reviste cotate ISI:

Ioan Mamaliga, Ciprian Negoescu, *Some aspects of two stage diffusion in polymer films and membranes*, Environmental Engineering and Management Journal, November 2012, Vol.11, No. 11, p. 2091-2099, ISSN: 1843 - 3707. Factor de impact 1,004.

Articole acceptate spre publicare la reviste cotate ISI:

Ciprian Constantin Negoescu, Ioan Mămăligă, *Sorption kinetics and thermodynamic equilibrium of some solvents in polymer films using the pressure decay method at low pressures*, REVISTA DE MATERIALE PLASTICE

Articole în curs de evaluare la reviste cotate ISI:

Ciprian Constantin Negoescu, Nicoleta Bunduc, Eugenia Teodora Iacob Tudose, Ioan Mamaliga, *Aspects on polymer-solvent equilibrium and diffusion in polymeric membranes*, Environmental Engineering and Management Journal.

Articole publicate în reviste BDI, B+:

Nicoleta Bunduc, Maria-Andreea Lungan, Ciprian Negoescu, Ioan Mămăligă, 2312. *Formation mechanism of polymer films*, Bul. Inst. Polit. Iași, LIII (LVII), Chimie si inginerie chimică, Tomul LVIII (LXII), Fasc. 2, p. 127 – 143.

Participări la conferințe naționale și internaționale:

Ciprian Negoescu, Nicoleta Bunduc, Ioan Mămăligă, *Aspecte ale difuziunii solvenților în membrane neporoase*, comunicare orală, conferința națională „Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Ediția a VII-a "90 de ani de la nașterea Academicianului CRISTOFOR SIMIONESCU" 17 - 19 Noiembrie 2010, Iași, România

Ciprian Negoescu, Nicoleta Bunduc, Ioan Mămăligă, *Câteva aspecte ale difuziunii în filme și membrane polimerice*, comunicare orală, conferința națională “Materiale și procese inovative”, 17-18 noiembrie 2011, Iași, România.

Ciprian Negoescu, Ioan Mămăligă, *The effect of drying conditions on cellulose triacetate membranes*, poster, conferința internațională CHIMIA 2012 <NEW TRENDS IN APPLIED CHEMISTRY>, 4-26 mai 2012, Constanța, România.

Ciprian Negoescu, Nicoleta Bunduc, Ioan Mămăligă, *Diffusion and equilibrium in a binary polymer-solvent system - a comparative study*, poster, conferința internațională „Centenary of

Bibliografie selectivă

- [1] Diffusion in polymers, Edited by P. Neogi, University of Missouri-Rolla, Marcel Dekker Inc., 1996
- [18] L. Masaro, X.X. Zhu, Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids, Prog. Polym. Sci. 24 (1999) 731–775
- [21] Cornelia Vasile, Elena-Maria Calugaru, A. Stoleriu, Mihaela Sabliovschi, Elena Mihai, Comportarea termica a polimerilor, Editura Academiei Republicii Socialiste Romania, Bucuresti, 1980
- [27] G.K. van der Wel, O.C.G. Adan, Moisture in organic coatings - a review, Progress in Organic Coatings 37 (1999) 1-14
- [44] Ioan Mamaliga and Wilhelm Schabel, Diffusion close to glass transition temperature of dichloromethane in cellulose triacetate films, Cellulose Chemistry and Technology, Vol. 42, 2008
- [59] Wilhelm Schabel, Philip Scharfer, Matthias Kind, Ioan Mamaliga, Sorption and diffusion measurements in ternary polymer–solvent–solvent systems by means of a magnetic suspension balance - Experimental methods and correlations with a modified Flory–Huggins and free-volume theory, Chemical Engineering Science 62 (2007) 2254 – 2266
- [72] Ioan Mamaliga, Ciprian Negoescu, Some aspects of two stage diffusion in polymer films and membranes, Environmental Engineering and Management Journal, November 2012, Vol.11, No. 11, 2091-2099
- [80] D.C. Kannan, J.L. Duda, R.P. Danner, Application of UNIFAC–vdW–FV model to water–PEO systems, Fluid Phase Equilibria 237 (2005) 86–88
- [100] Sibylle Kachel, Philip Scharfer, Wilhelm Schabel, Sorption isotherms of mixtures of polymers, proteins and electrolytes-Measurement data and model predictions, Chemical Engineering and Processing 68 (2013) 45– 54
- [108] Joachim Krenn, Philip Scharfer, Wilhelm Schabel, Visualization of surface deformations during thin film drying using a Digital-Image-Correlation method, Chemical Engineering and Processing 50 (2011) 569–573
- [113] J. Krenn, P. Scharfer, M. Kind, and W. Schabel, Drying of solvent-borne coatings with pre-loaded drying gas, Eur. Phys. J. Special Topics 166, 45–48 (2009)
- [114] VDI Wärmeatlas, Editia a 8-a, Springer, 1997
- [124] Madhu Vinjamur and Richard A. Cairncross, A high airflow drying experimental set-up to study drying behavior of polymer solvent coatings, Drying Technology, 19(8), 1591–1612 (2001)

- [133] Maurice L. Rasmussen, Faruk Civan, Parameters of Gas Dissolution in Liquids Obtained by Isothermal Pressure Decay, *AIChE Journal*, January 2009 Vol. 55, No. 1
- [134] Sushil Naresh Dhoot, Sorption and transport of gases and organic vapors in poly(ethylene terephthalate), PhD thesis
- [137] Schabel, W., Mamaliga, I., Kind, M., Messungen von Sorptionsisothermen und Diffusionskoeffizienten in Polymerlösungen. *Chemie Ingenieur Technik* 75, 36-41, 2003
- [138] Ioan Mamaliga, Wilhelm Schabel, Matthias Kind, Measurements of sorption isotherms and diffusion coefficients by means of a magnetic suspension balance, *Chemical Engineering and Processing* 43 (2004) 753–763
- [139] D.C. Kannan, J.L. Duda, R.P. Danner, A free-volume term based on the van der Waals partition function for the UNIFAC model, *Fluid Phase Equilibria* 228–229 (2005) 321–328, 2005
- [140] A. Striolo, J.M. Prausnitz, Vapor–liquid equilibria for some concentrated aqueous polymer solutions, *Polymer*, 2000
- [141] R. Saure, E.-U. Schlünder, Sorption isotherms for methanol, benzene and ethanol on poly(vinyl acetate) (PVAc), *Chemical Engineering and Processing* 34 (1995) 305-316
- [142] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, second edition, Clarendon Press, Oxford, 1975
- [143] J. F. Richardson and J. H. Harker, Coulson and Richardson's *CHEMICAL ENGINEERING*, Volume 2, Fifth Edition, Particle Technology and Separation Processes, Great Britain, 2002