

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 532.77:536

ИМПУЛЬСНАЯ ТЕПЛОВАЯ ДИАГНОСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Б. И. Ильин, А. В. Гурская, В. Ф. Салохин,
Г. Г. Спириин

Предложены измерения коэффициента теплопроводности и температуры взрывного вскипания для исследования полимерных растворов. Измерения теплопроводности проведены нестационарным методом иррегулярного режима. Представлены экспериментальные данные по зависимостям коэффициента теплопроводности и температуре взрывного вскипания от концентрации полистирола в мономере.

В работе [1] для изучения процесса полимеризации предложены импульсные измерения коэффициента тепловой активности ε реагирующего раствора. Характерная черта названного измерения — кратковременность ($\sim 10^{-4}$ сек). Используя в качестве нагревателя линейный источник тепла, можно измерять коэффициент теплопроводности раствора, что в сочетании с измерением ε дает возможность получить более полную информацию о свойствах раствора. Применение в качестве источников тепла металлических нитей предельно малых радиусов позволяет проводить измерения короткими импульсами.

Импульсные измерения теплопроводности основаны на нестационарном разогреве тепловым потоком ($q_e = \text{const}$) погруженного в бесконечную среду линейного источника. Приращение температуры источника для двух моментов времени t_0 ; t определяется выражением [2]:

$$\Delta T = (q_e / 4\pi\lambda) \ln t / t_0, \quad (1)$$

где содержится значение теплопроводности λ исследуемой среды.

Соотношение (1) неоднократно использовано в практике теплофизического эксперимента (например, описание методики измерения теплопроводности жидкостей дано в работе [3]). В известных работах минимальная длительность импульсов составляла величину порядка одной секунды. Дальнейшее сокращение длительности измерительного импульса дает существенные преимущества при использовании нестационарного метода для исследования физико-химических превращений. В частности, сокращение длительности импульса дает возможность осуществлять большую частоту съема информации, оказывает меньшее энергетическое воздействие в процессе измерения на изучаемую систему.

Измерение теплопроводности в процессе полимеризации является источником информации о степени превращения мономера. Регистрация этих превращений, особенно в различных условиях (например, температурных) позволяет вскрывать кинетические особенности процесса. Измерения теплопроводности, объединенные с измерениями тепловой активности (в рамках единой методики и измерительной аппаратуры), позволяют определить весь комплекс теплофизических характеристик. Наряду с ε и λ определяются их производные: температуропроводность $a = (\lambda/\varepsilon)^2$ и объемная теплоемкость $\rho c_v = \varepsilon^2/\lambda$.

Другая возможность использования импульсного нагрева для исследования полимерных растворов состоит в регистрации температур, соответствующих интенсивному спонтанному зародышеобразованию, так называемых температур взрывного вскипания T^* . Как известно, при устранении искусственных центров парообразования в «чистых» условиях, жидкость можно перегреть значительно выше температуры равновесного кипения. Практически достижимый перегрев жидкости лимитирован кинетикой спонтанного зародышеобразования. В соответствии с теорией Деринга — Фольмера частота спонтанного зародышеобразования I , т. е. число зародышей, обра-

зующихся в единице объема в единицу времени, дается следующим выражением:

$$I = NBe^{-\frac{W_k}{kT}}, \quad (2)$$

где N — число молекул в единице объема метастабильной фазы; B — число, близкое к $10^{-11} \text{ сек}^{-1}$; W_k — работа образования критического зародыша ($W_k = 4\pi r_k^2 \sigma$); σ — коэффициент поверхностного натяжения; r_k — радиус критического зародыша, определяемый условиями механического и химического равновесия $p'' = p' + 2\sigma/r_k$; $\mu''(p'', T) = \mu'(p', T)$ (где одним и двумя штрихами обозначены соответственно газовая и жидкая фазы).

Для I характерна резко выраженная температурная зависимость. Например, для гексана при атмосферном давлении переход от 180 к 182° соответствует росту значения I от 10^{-3} до $10^4 \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$ [4]. Фактически, в узком температурном диапазоне

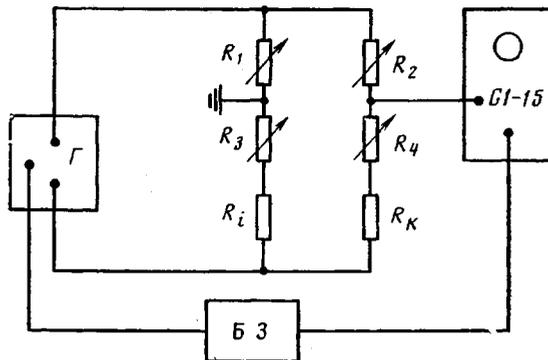


Рис. 1. Схема установки для измерения теплопроводности

происходит бурное вскипание жидкости. Таким образом, температура взрывного вскипания является характерным термодинамическим параметром жидкости.

В соответствии с методикой [5] измерения T^* можно осуществить, нагревая мощным импульсом тока металлическую проволочку, погруженную в исследуемую жидкость. В момент достижения T^* вступает в действие огромное число спонтанных зародышей, происходит вскипание жидкости на всей поверхности проволочки, что вызывает резкое изменение условий теплоотдачи. Регистрация момента появления особенности в теплоотдаче позволяет определить T^* . При малых временах нагрева кипение на искусственных центрах парообразования не играет роли. Как следует из (2), частота спонтанного зародышеобразования связана с работой образования критического зародыша, и, следовательно, изменение состава раствора в ходе полимеризации в общем случае должно вызвать изменение T^* .

Измерение теплопроводности выполняли на установке, схематически изображенной на рис. 1 (аналогичную установку использовали в работе [1]). В установку дополнительно введен блок задержки (БЗ), позволяющий задерживать запуск осциллографа (С1-15) по отношению к моменту воздействия импульса на мостовую схему. Длительности импульсов, подаваемых с генератора (Г) с частотой 1 гц составляли 500 мксек , длительность задержки 400 мксек . Таким образом, в процессе измерения регистрировали «хвост» температурного сигнала с резистивного элемента между $t_1 = 400 \text{ мксек}$ и $t = 500 \text{ мксек}$. Подобно [1], в измерениях использовали компенсационную схему.

Конструкция датчиков изображена на рис. 2. Резистивным элементом служит платиновая нить радиусом 2 мкм . Нить, предварительно завальцованную в медную оболочку (радиус 25 мкм), размещали на стеклянной основе. Затем на обоих звеньях нити стравливали участки длиной 1 см , которые образовывали резистивный элемент.

В процессе измерения датчик погружали в исследуемый раствор, компенсационный датчик помещали в вакуумное масло ВК-1. Измерения проводили относительным методом. Измерительный датчик погружали вначале в мономер (λ_0) и при периодической подаче импульсов осуществляли полный баланс моста, включающий баланс на зависящие от времени изменения сопротивлений. Отмечали сопротивление R_1 (мономера), затем измерительный датчик переносили в исследуемый раствор с теплопроводностью λ и изменением сопротивлений R_1 и R_3 при прочих неизменных условиях снова осуществляли полный баланс схемы, и вновь отмечали R_1 (раствора). Из условий баланса мостовой схемы в мономере и растворе соответственно нетрудно

получить, что

$$\lambda_0 R_{1(M)}^3 = \lambda R_{1(P)}^3, \quad (3)$$

а для приращения теплопроводности в растворе

$$\Delta\lambda = \lambda_0 [(R_{1(M)}/R_{1(P)})^3 - 1] \quad (4)$$

Процесс измерения $\Delta\lambda$ в данном случае связан с проведением баланса моста, требующего затраты определенного времени, с другой стороны, отпадает операция измерения электрических сигналов на экране осциллографа, что связано с существенной погрешностью ($\pm 5\%$). Естественно, выбор метода измерения $\Delta\lambda$ определяется

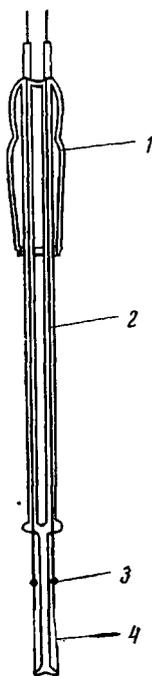


Рис. 2

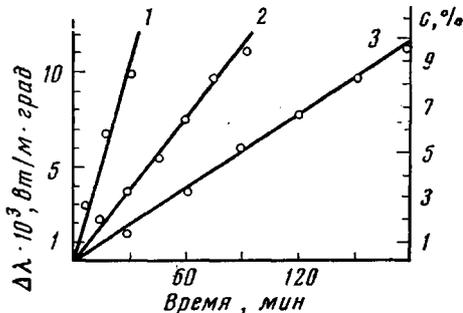


Рис. 3

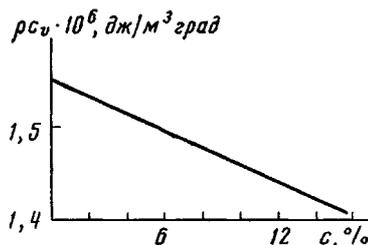


Рис. 4

Рис. 2. Конструкция датчика: 1 — стеклянный плиф; 2 — остеклованные токовыводы; 3 — место пайки завальцованной в медную оболочку платиновой проволоки; 4 — стравленные участки проволоки

Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности от времени блочной полимеризации стирола в атмосфере воздуха: 1 — 130, 2 — 114, 3 — 100°

Рис. 4. Зависимость объемной теплоемкости раствора от концентрации полимера в мономере

условиями конкретной задачи (например, при исследовании реакций, протекающих с заметной скоростью, целесообразно получать информацию за время единичного импульса, аналогично [4]).

Для исследования использовали растворы полистирола полученного термической полимеризацией в атмосфере воздуха при температуре 100, 114 и 130°. Исходный мономер ($n_D^{20} = 1,5468$; $d_4^{20} = 0,906$) полимеризовали в стеклянных трубках диаметром 5 мм и емкостью 2 мл в термостате ТС-16А. Время установления заданной температуры в образце мономера, помещенного в термостат, ~ 1 мин. При измерении раствор охлаждали до 20°, максимальный разогрев нити при воздействии импульса не превышал 5°. Результаты измерения теплопроводности представлены на рис. 3. Тарировочное соотношение, связывающее значения приращения теплопроводности $\Delta\lambda$ с концентрацией полимера в мономере c , получено для раствора, полимеризуемого при 100°. Для концентраций 0—10% зависимость c от $\Delta\lambda$ линейна

$$c = 0,87 \cdot 10^3 \Delta\lambda \quad (5)$$

Соотношение (5) использовали для расчета концентраций растворов, полимеризуемых при других температурах. При использовании (5) не учитывали зависимость теплопроводности от молекулярной массы полимера. Как известно [6], при термиче-

ской полимеризации стирола в диапазоне 100—130° средняя молекулярная масса полимера изменяется от 230 000 до 170 000. В данном диапазоне ММ изменения теплопроводности, по-видимому, малы. Действительно, значения ϵ для температур полимеризации 114 и 130°, полученные по измерению теплопроводности с использованием (5), удовлетворительно совпадают с литературными данными [6].

При оценке погрешности измерений $\Delta\lambda$ основными факторами являются собственная теплоемкость источника и аппаратные погрешности, обусловленные индикацией баланса моста. Применительно к измерениям $\Delta\lambda$ целесообразно погрешность выразить в абсолютных единицах. Соответствующая оценка показывает, что погрешность измерения $\Delta\lambda$ равна $\pm 0,001$ *вт/м·град*. Значение теплопроводности мономера

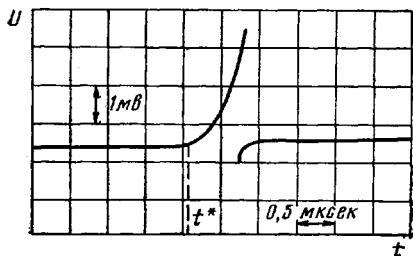


Рис. 5

Рис. 5. Характерный вид «особенности» при взрывном вскипании

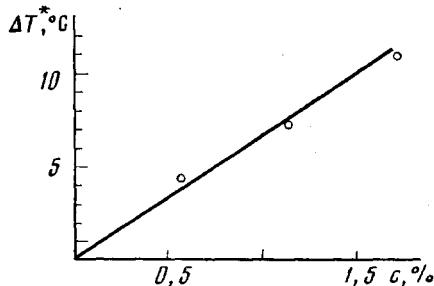


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость ΔT^* от концентрации для слабоконцентрированных растворов полистирола в мономере

($\lambda_{20^\circ} = 0,143$ *вт/м·град*) определяли сравнительным экспериментом с эталонной жидкостью, в качестве которой использовали толуол ($\lambda_{20^\circ} = 0,134$ *вт/м·град*).

Используя полученные значения λ и ϵ [1], рассчитали удельную теплоемкость стирола, которая хорошо совпадает с литературными данными ($c_v = 1,66 \cdot 10^3$ и $c_{v теор} = 1,68 \cdot 10^3$ *дж/кг·град* [7]). Измерения теплопроводности и тепловой активности [4] проведены для сравнительно небольших концентраций растворов. Для больших концентраций ливнейности не выполнялась, т. е. λ и ϵ растворов не являются аддитивными функциями теплопроводности и тепловой активности его компонент. Как отмечалось, по измерениям λ и ϵ можно рассчитать значения объемной теплоемкости ρc_v . Последняя величина аддитивна по отношению к изменениям концентрации при полимеризации стирола (рис. 4). Аддитивность ρc_v не требует тарировочных соотношений и делает данный параметр удобным при исследовании полимеризационных процессов. Другим преимуществом измерения объемной теплоемкости является его малая чувствительность к молекулярной массе полимера, например, при изменении ММ от 55 000 до 425 000 ρc_v изменяется на 5% [8].

Рассмотрим эксперименты по определению температур взрывного вскипания T^* . Измерения проводили на установке, которая описана выше, с теми же датчиками. Предварительно сбалансировав мостовую схему на небольшие разогревы датчиков и изменяя подаваемое на мост напряжение, увеличивали величину разогрева до тех пор, пока на экране осциллографа не наблюдался высокочастотный сигнал («особенность»), соответствующий началу нуклеации жидкости. Хотя при увеличении разогрева датчиков первоначальная компенсация нарушается (за счет, например, разной температурной зависимости теплофизических свойств жидкостей в измерительной и компенсационной ячейках), на фоне плавных изменений разностного сигнала резкое изменение сопротивления измерительного датчика различается легко. Температура T^* для эталонной жидкости (масло ВК-1) значительно больше, чем для изучаемых растворов, и взрывное вскипание в компенсационной ячейке не достигалось. Введением соответствующего времени задержки осциллографа и растягиванием во времени его шкалы добивались более детального рассмотрения особенности (рис. 5). При этом регистрировали момент времени t^* ее появления. Для определения сопротивления датчика в момент t^* и, следовательно, его температуры при неизменных условиях эксперимента производили замену компенсационного датчика потенциометром R_4 , изменяя сопротивление которого, добивались, чтобы в момент времени t^* сигнал с измерительного датчика пересекал нулевую линию осциллографа. Это означает, что в данный момент напряжение с опорных точек моста равно нулю и выполняется баланс моста. Из условия баланса моста имеем выражение, определяющее R_4

$$R_4 = (R_1/R_2) (R_4 + R_K) - R_3. \quad (6)$$

По тарировочному соотношению $R_4(T)$ определяли T^* .

Длительность греющих импульсов в эксперименте составляла 30 *мксек*, длительность задержки — 27 *мксек*, погрешность измерения температуры — $\pm 3^\circ$. При изме-

рени растворов, близких по свойствам, измеряли приращения ΔT^* , которые фиксировали по смещению начала особенности. Зная цену деления шкалы осциллографа в единицах R_i , определяли ΔR_i , соответствующее смещению, и соответственно ΔT^* . Погрешность измерения ΔT^* составляла в этом случае $\pm 1^\circ$.

В работе исследовали зависимость ΔT^* от концентрации для малоконцентрированных растворов полистирола в мономере, которая представлена на рис. 6. Зависимости ΔT^* от условий полимеризации в диапазоне температур 114–130° не наблюдалось.

Поступила в редакцию:
13 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Дмитренко, А. В. Гурская, Б. И. Ильин, Г. Г. Спириг, *Высокомолек. соед.*, А16, 1417, 1974.
2. Г. Карслоу, Д. Егер, *Теплопроводность твердых тел*, «Наука», 1964.
3. J. K. Hoggcks, E. McLomghlin, *Proc. Roy. Soc. (L)*, A273, 259, 1963.
4. П. А. Павлов, В. П. Скрипов, *Теплофизика высоких температур*, 1965, № 1, 109.
5. В. П. Скрипов, *Метастабильная жидкость*, «Наука», 1972.
6. G. W. Schulz, E. Huseman, *Phys. Chem.*, 1334, 187, 1936.
7. Сб. Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1953, № 2.
8. Б. Вундерлих, Г. Баур, *Теплоемкость линейных полимеров*, «Мир», 1972.

УДК 541.64:543.544

О ВНУТРИДИФфуЗИОННЫХ РЕЖИМАХ РАБОТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ ПРИ ЭЛЮТИВНОМ РАЗДЕЛЕНИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Г. Э. Елькин, Ю. Я. Лебедев, Г. В. Самсонов

Проведено исследование асимптотических решений элютивной задачи хроматографии при внутридиффузионной кинетике процесса. Показано, что при хроматографии веществ, медленно диффундирующих в неподвижной фазе (например, при гель-хроматографии) возможны два резко отличающихся по своим характеристикам режима: «начальный», имеющий место при малых длинах колонки, больших скоростях элюента и крупных зернах неподвижной фазы, и предельный — при больших длинах колонки, малых скоростях элюента, мелком зерне. В первом случае зона хроматографируемого вещества асимметрична, положение максимума не совпадает с равновесным; во втором — симметричная зона движется по законам, хорошо известным в теории хроматографии. Показано, что осуществимость того или иного режима работы хроматографической колонки определяется безразмерным критерием — обобщенной длиной колонки.

Существующие теории хроматографических процессов разделения и анализа высокомолекулярных веществ (например, теории гель-проникающей хроматографии) основаны на использовании представлений, вполне оправдавших себя при описании хроматографических процессов, протекающих с участием низкомолекулярных соединений (ионов минеральных солей, кислот и оснований, простейших органических молекул и ионов аминокислот и низших пептидов). Большинство подобных теорий, если отвлечься от деталей, описывает один и тот же режим, основные черты которого сводятся к следующему: зоны индивидуальных разделяемых веществ или узких фракций полимеров на выходе из колонки описываются кривыми, близкими к симметричной гауссовой форме. Максимальная концентрация в зоне обратно пропорциональна квадрату корню из расстояния, пройденного зоной по колонке. Элюционный объем, соответствующий максимальной концентрации вещества в зоне (удерживаемый объем), определяется равновесным коэффициентом распределения K_d и не зависит от кинетических характеристик процесса. Подобная картина хроматографического процесса предсказывается теориями, построенными на методе послыонного расчета [1], на статистическом рассмотрении процесса адсорбции [2], на использовании концепций «движущих сил» в массообмене [3] или на использовании понятия «времени запаздывания» [4]. В связи с этим в развиваемых до последнего времени теориях хроматографии высокомолекулярных веществ [5, 6] основное внимание уделялось закономерностям перемещения максимума хроматографической зоны, для чего, если речь идет о рассматриваемом режиме, достаточно использовать теорию равновесной хроматографии. Влияние различных неравновесных факторов, ответст-