

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:536.6

© 1992 г. П. В. Скрипов, В. П. Бегишев, С. Э. Пучинскис,
С. А. Болгов

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ МЕТОДОМ
ТЕПЛОВОГО ЗОНДА**

Изложен метод импульсного нагревания микролития химически реагирующей смеси на поверхности проволочного зонда со скоростью 10^7 К/с. Обнаружена однозначная зависимость температуры достижимого перегревания веществ от его ММ и степени полидисперсности. На примере отверждения реакционноспособных олигомеров и полимеризации ММА показаны возможности метода для контроля кинетики реакции в жидкой фазе.

В технологии получения полимеров применяются методы измерения макроскопических параметров, связанных со структурными свойствами. Обсудим возможности метода импульсного нагревания проволочного зонда, погруженного в исследуемую среду [1, 2], для контроля кинетики полимеризационных процессов. Перспективность метода базируется на его быстродействии, микролитии анализируемого вещества, независимости отслеживаемого параметра от температуры среды. Метод был разработан для изучения флюктуационного парообразования в высокоперегретой (короткоживущей) жидкости. В опытах измеряются температурно-временные характеристики начальной стадии парообразования. Они зависят от многочленного состава и свойств среды. Характерное время нагревания τ , порядка 10^{-4} – 10^{-5} с, перегреваемый объем $<10^{-4}$ мм³.

Сущность метода удобно объяснить применительно к вскипанию низкомолекулярной жидкости. Обычно кипение начинается при небольшом перегревании $\Delta T = T - T_s$, где T_s – температура равновесного кипения при заданном давлении, на готовых центрах парообразования. Сокращая объем системы и время перевода ее в метастабильное состояние, удается исключить обычное кипение и достичь высоких значений ΔT . В этом случае релаксация системы может происходить за счет флюктуационного образования пузырьков пара. Для такого режима свойственен пороговый механизм срабатывания и большая крутизна зависимости скорости зарождения пузырьков от температуры. Это обеспечивает воспроизводимость и однозначность выявления температуры интенсивного флюктуационного парообразования T_c при заданном давлении. T_c принимается за температуру достижимого перегревания жидкости.

Возможность наблюдения в условиях опыта высоких перегреваний связана с противодействием поверхностных сил появления паровых включений в первоначально однородной системе. Поэтому распад метастабильной системы требует активации. С ростом величины перегревания высота активационного барьера $G = W_c/kT$ снижается. (Здесь $W_c = W(r=r_c)$ – работа образования критического пузырька радиуса r_c в перегретой жидкости, k – постоянная Больцмана.) В термодинамическом приближении имеем

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_s - p)^2(1 - V'/V'')^2}, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение, p_s – давление насыщения, p – внешнее давление, V' и V'' – удельные объемы жидкости и пара при данной температуре.

Динамика вскипания на флюктуационных центрах характеризуется частотой появления жизнеспособных пузырьков в единице объема жидкости $J(T, p)$. Теория

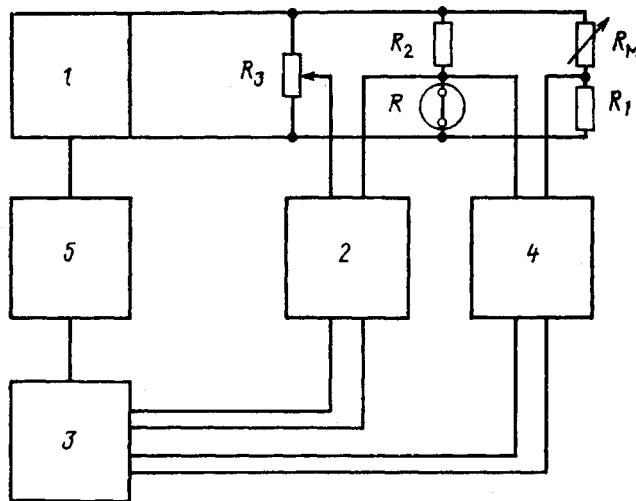


Рис. 1. Блок-схема установки: 1 – генератор импульсов, 2 – блок выделения сигнала о парообразовании, 3 – осциллограф С9-8, 4 – компаратор напряжения, 5 – блок задержки синхроимпульса, R – нагреватель, R_m – магазин сопротивлений

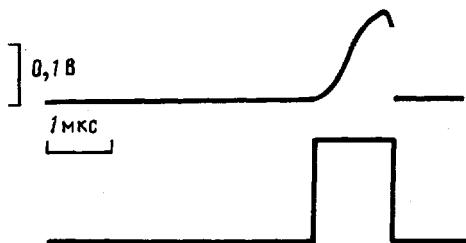


Рис. 2. Осциллограмма отклика системы на импульсное нагревание. Верхний луч – сигнал о парообразовании на фоне плавного нагревания. Нижний луч – сигнал с компаратора. Момент баланса моста отмечен ступенькой

томогенной нуклеации дает для стационарной частоты следующее выражение [1]:

$$J = N_1 B \exp(-G) \quad (2)$$

Здесь N_1 – количество молекул в единице объема. Кинетический множитель B слабо меняется по сравнению с термодинамическим членом $\exp(-G)$. Как видно из формул (1) и (2), величина J растет при повышении температуры или при снижении внешнего давления. Теория предсказывает большую крутизну зависимости $J(T)$ с выходом на насыщение при $G \rightarrow 0$. Например, у гексана при $p=0,1$ МПа и уровне частоты $\lg J=10$ [$\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$] увеличение T на 1 К сопровождается ростом значения J на 3 порядка. Величина перегревания при этом составляет 112 К.

Измерения проводили следующим образом. В исследуемую жидкость помещали проволочный платиновый нагреватель диаметром 20 мкм и длиной 1 см, который одновременно служил термометром сопротивления. Нагреватель включали в одно из плеч мостовой схемы, разогревали импульсом напряжения амплитудой ~10 В и длительностью $t \sim 10-10^2$ мкс, подаваемым на мост от генератора импульсов (рис. 1). При этом нагревалось и вещество, контактирующее с проволочкой. Толщина прогретого слоя составляла $\bar{y}_{\text{ат.}} \sim 1-3$ мкм, где a – коэффициент температуропроводности вещества. Регистрировали зависимость сопротивления нагревателя от времени. Момент интенсивного парообразования отмечался характерным сигналом, связанным с резким изменением скорости нарастания сопротивления вследствие изменения условий теплоотдачи от нагревателя в вещество. Этот сигнал усиливался и поступал на развертку первого луча осциллографа (рис. 2). Для измерения среднемассовой температуры нагревателя (T) напряжение разбаланса моста

подавали на компаратор, а затем на второй луч осциллографа. Изменением величины сопротивления переменного резистора нулевой разбаланс совмещался с сигналом о парообразовании. Из условия баланса моста и по градуировочной кривой зависимости сопротивления платины от температуры определяли (T). Введением поправок [2] определяли температуру поверхности в средней части нагревателя, принимаемую за T_* . Погрешность $\delta T \approx 0,01(T_* - T_0)$, где T_0 – температура среды.

Изложенный метод был распространён на высокомолекулярные жидкости. Обнаружен резкий отклик системы на изменение условий контакта зонда с веществом. Сигнал-отклик сохраняет свою воспроизводимость и сосредоточенность во времени, свойственную для вскипания простых жидкостей. Появляется сильная зависимость T_* от скорости нагревания T , характерная для термонеустойчивых соединений [4]. Это позволяет предположить, что основным релаксационным процессом в перегретой высокомолекулярной жидкости является парообразование. Этот процесс осложнен терморазложением со своим спектром времен релаксации.

Важным методическим моментом является выбор длительности греющего импульса и частоты следования импульсов f . Опыт перегревания олигомеров на поверхности проволочного нагревателя [3, 4] показал, что воспроизводимость значений T_* достигается при $T \geq 10^5$ К/с, т. е. $\tau_* \leq 5 \cdot 10^{-3}$ с. При повышении скорости уменьшается толщина прогретого слоя, т. е. снижается масштаб вносимого методикой теплового воздействия на вещество. Применение импульсов с $\tau_* < 10^{-5}$ с нецелесообразно из-за существенного увеличения погрешности измерений. Частота f , при которой не происходит накопления продуктов парообразования в пристеночном слое, зависит от вязкости системы и определяется опытным путем. Для этого в измерительную ячейку помещали несколько нагревателей, на которые подавали импульсы с различной частотой. Сопоставление зависимостей $T_*(t, f)$, где t – текущее время реакции полимеризации, позволяет найти оптимальную частоту, которая обеспечивает воспроизводимость результатов и возможность достаточно полного контроля за состоянием системы.

Исследовали зависимость T_* от ММ полиэтиленгликоля (фирма «Merck-Schuchardt»), а также процессы отверждения макродизиоцианата на основе политетраметиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата диамином [5], отверждения эпоксидной смолы ЭДТ-10 триэтаноламинотитанатом (10 мас.ч.), полимеризации ММА с использованием в качестве инициатора перекиси бензоила (2 мас.ч.). Олигомеры перед синтезом вакуумировали при 80–90° и остаточном давлении 1 КПа в течение 3 ч. ПЭГ вакуумировали при температуре, на 20–30° превышающей температуру плавления вещества. MMA очищали от ингибитора по принятой методике.

Эффективность метода контроля за состоянием полимеризующейся системы определяется в первую очередь чувствительностью к изменению длины цепи и степени ее неоднородности. Проведены измерения T_* ПЭГ с различной ММ – от мономера до $M=2,2 \cdot 10^6$ (рис. 3). Изменение T_* в изученном интервале ММ составляет 400 К, что на 2 порядка превышает разрешающую способность установки. При увеличении давления кривая $T_*(M)$ сдвигается в сторону высоких температур без изменения формы. Для $M=2 \cdot 10^3$ проведены измерения T_* как монодисперсного ПЭГ, так и двух бимодальных распределений с соответственно среднечисленным и среднемассовым значениями ММ, равными $2 \cdot 10^3$ при показателе полидисперсности ~ 6 .

На рис. 4 представлены результаты измерения T_* смеси в процессах отверждения макродизиоцианата диамином с образованием полиуретанмочевины и отверждения эпоксидной смолы ЭДТ-10. На рис. 5 представлены результаты измерений T_* при полимеризации ММА. Во всех случаях рост цепи сопровождается монотонным увеличением T_* вплоть до гель-точки, которую определяли в параллельном опыте по известной методике [6]. Приращение ΔT_* за некоторый промежуток времени Δt определяли по величине смещения сигнала-отклика при известном температурном масштабе развертки осциллографа. Разрешаемое значение ΔT_* составляет 1–2 К. Приемлемая частота следования импульсов $f \leq 1$ Гц в начальной стадии реакции и $f \leq 0,1$ Гц в окрестности гель-точки.

Обсудим результаты, представленные на рис. 3. Сопоставление T_* различных соединений удобно проводить в приведенных термодинамических координатах $\tau = -T_*/T_k$, $\pi = p/p_k$, где индекс « k » относится к критической точке жидкость – пар. Для низкомолекулярных жидкостей установлено существование термодинамического подобия условий флуктуационного парообразования [7]. Зависимость $\tau(\pi)$ у различных веществ близка к прямой, соединяющей точку ($\pi=0, \tau=0,9$) и критическую точку. Величины T_k и $1/p_k$ низкомолекулярных гомологов с ростом ММ имеют тенденцию к увеличению. Опыты показали, что эта тенденция сохраняется и для олигомеров¹. Следовательно, с ростом ММ растет и T_* . Выход на насыщение значений T_* при $M > 10^4$ можно интерпретировать как стабилизацию свойств, определяющих величину T_* . Видимо, дальнейший рост ММ не приводит к изменению ММР продуктов парообразования, в частности его высокомолекулярной ветви. Для ПЭГ

¹ Для полимеров T_k имеет смысл характеристической величины. Значения T_k полимеров лежат в интервале 900–1200 К [8].

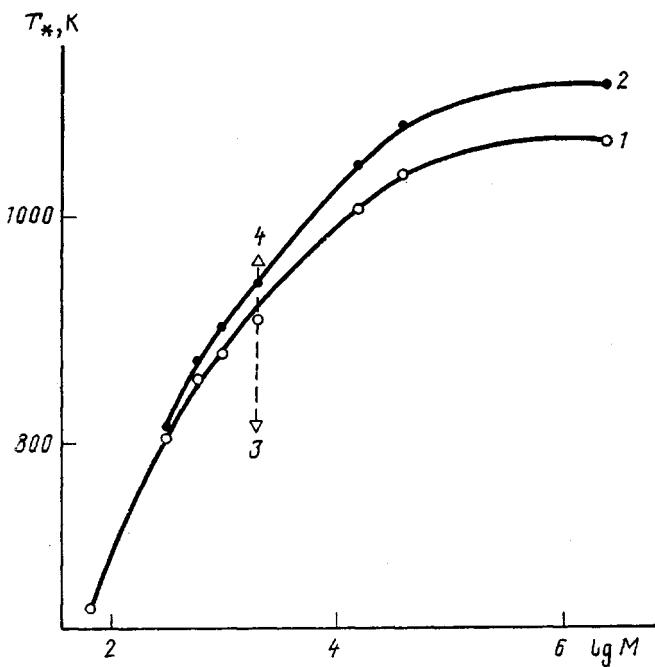


Рис. 3. Температура достижимого перегревания ПЭГ с различной ММ.
1 – результаты опытов ($\tau_s = 60$ мкс); 2 – результаты экстраполяции ($\tau_s = 0$); 3 и 4 – результаты опытов с образцами с бимодальными распределениями ($M_1 = 300$, $M_2 = 1,5 \cdot 10^4$) при $\bar{M}_n = 2 \cdot 10^3$ (3) и $\bar{M}_w = 2 \cdot 10^3$ (4).
 $p = 0,1$ МПа

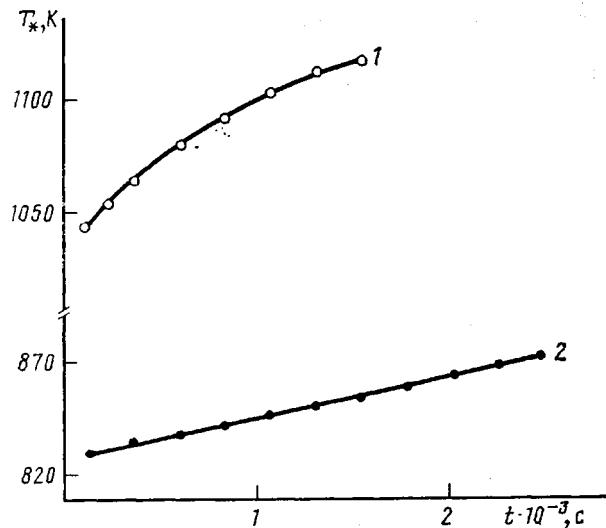


Рис. 4. Изменение температуры T_s в процессе отверждения олигомеров ПУ при $T_0 = 353$ К (1) и ЭДТ-10 при $T_0 = 408$ К (2). $\tau_s = 60$ мкс

с $M \approx 10^6$ наблюдается сохранение сигнала-отклика (T_s) до аномально высоких давлений. Это дает основания предполагать, что природа сигнала в расплаве полимера связана не с парообразованием, а с появлением полостей на границе с металлом вследствие локального повышения сегментальной подвижности.

Специфика быстрого перегревания олигомеров связана с тем, что T_s , как правило, превышает температуру терморазложения вещества. Первостепенное значение

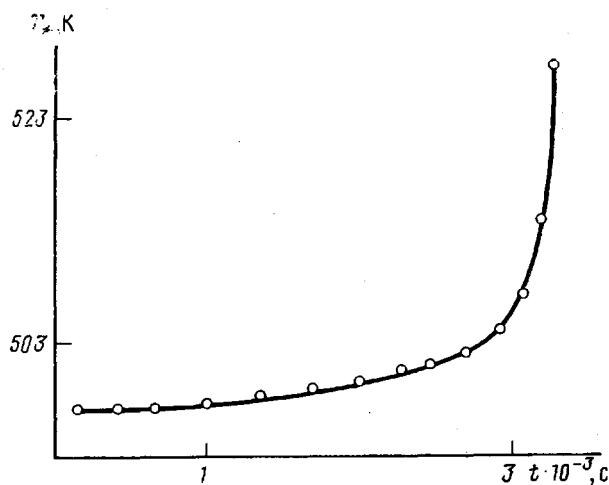


Рис. 5. Изменение температуры T^* в процессе полимеризации MMA. $T_0=343$ К, $\tau_*=60$ мкс

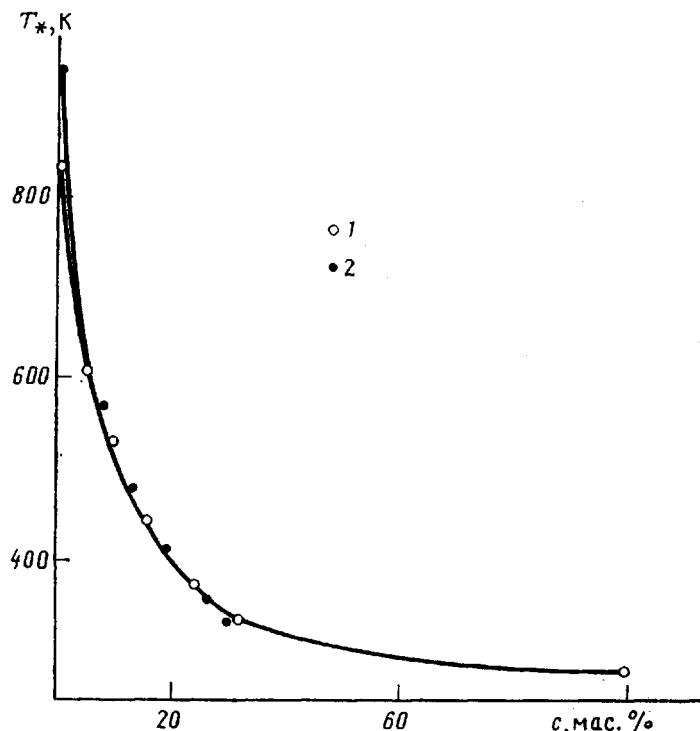


Рис. 6. Температура T^* растворов CO₂ в лапролах LI-502 (1) и LI-1502 (2). $T_0=293$ К, $p=1$ МПа, $\tau_*=450$ мкс

ние приобретает соотношение характерных времен разогревания и процесса термо-разложения. Рост ММ сопровождается усилением зависимости T^* от T . Зависимость $T^*(T)$ выводится из теории ядерной кинетики и составляет 1–3 К на 1 порядок изменения T [1, 2]. Для высокомолекулярных жидкостей такой сдвиг T^* составляет десятки градусов. Это обстоятельство согласуется с присущей полимерам особенностью, проявляющейся в «размазывании» фазового перехода вдоль температурной шкалы [9]. Температура достижимого перегревания, как индивидуальная характеристика вещества, получается экстраполяцией зависимости $T^*(\tau_*)$ на нулевое значение τ_* .

Кривая 2 на рис. 3 отвечает приближению «бездеструктивного» перевода вещества в пар. Возможность такого перевода при $T \approx 10^8$ К/с обнаружена для монослоя ЖК-полимера [10].

Результаты измерений для бимодальных распределений на основе ПЭГ с $M = 300$ и $1,5 \cdot 10^4$ свидетельствуют о высокой чувствительности T_c к полидисперсности вещества. Присутствие низкомолекулярных полимергомологов сильнее возмущает значение T_c , чем то же количество высокомолекулярных полимергомологов. Установлено, что зависимость T_c олигомера от концентрации с добавкой или примеси существенно неаддитивна. С ростом с крутизной этой зависимости снижается. На рис. 6 приведены данные, полученные для растворов двуокиси углерода в лапорле марки Л-502 и Л-1502 (ТУ 6-05-221-466-79). В области малых концентраций ($c \leq 10\%$) содержание растворенной CO_2 разрешается с точностью до 0,1%. При $c \geq 20\%$ индивидуальность олигомера нивелируется и условия парообразования определяются в основном действием CO_2 . Концентрацию измеряли в параллельном опыте с помощью герметичного взвешивающего устройства.

Различие в характере кинетических кривых для отверждения олигомеров (рис. 4) и полимеризации мономера (рис. 5) можно объяснить исходя из вида зависимостей $T_c(M)$ и $T_c(c)$. В последнем случае наличие непрореагировавшего мономера обуславливает относительно низкий уровень T_c . Подобным образом температура аблации биоткани определяется T_c растворенной в ткани воды [11].

Авторы благодарят С. Я. Френкеля за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М., 1972. 312 с.
2. Павлов П. А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск, 1988. 244 с.
3. Никитин Е. Д., Павлов П. А., Попов А. П. // Пласт. массы. 1990. № 1. С. 92.
4. Skripov P. V., Nikitin E. D., Begishev V. P., Botov V. A., Pavlov P. A., Puchinskis S. E., Rutin S. B., Yakushev R. M. // Polymers in Extreme Environments. L., 1991. Р. 29/1.
5. Малкин А. Я., Бегишев В. П., Куличихин С. Г., Кожина В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1948.
6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 438 с.
7. Скрипов В. П., Синицын Е. Н., Павлов П. А., Ермаков Г. В., Муратов Г. И., Буланов Н. В., Байдаков В. Г. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М., 1980. С. 62.
8. Филиппов Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 790.
9. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л., 1990. С. 26.
10. Григорьев Л. Н., Чванов Д. В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 3. С. 654.
11. Дмитриев А. К., Фурзинов Н. П. // Акуст. журн. 1990. Т. 36. № 6. С. 1016.

Институт теплофизики
УрО АН СССР, Свердловск

Поступила в редакцию
02.04.91

P. V. Skripov, V. P. Begishev, S. E. Puchinskis,
S. A. Bolgov

STUDY OF POLYMERIZABLE SYSTEMS BY THE HEAT PROBE METHOD

Summary

The method of impulse heating of the microamount of the chemically reactive mixture on the surface of the wire probe with the 10^7 K/s rate is described. The unambiguous dependence of the temperature of the superheating of the substance on its MM and degree of polymolecularity is observed. The possibilities of the method for the control of kinetics of the reaction in the liquid phase are shown for curing of reactive oligomers and polymerization of MMA.