

© 1992 г. Е. И. БЛЕДНЫХ, В. П. СКРИПОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ ПУЗЫРЬКОВ В ГАЗОНАСЫЩЕННОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Применив формализм теории гомогенной нуклеации к экспериментальным данным по скорости зарождения и роста пор в пересыщенном двуокисью углерода стеклообразном ПММА, оценили работу образования и размеры критического зародыша, вычислили поверхностное натяжение на границе газ – полимер и нашли условия температурной устойчивости такого раствора.

Установлено [1], что при отсутствии в полимерной фазе твердых включений или других образований размером более 10^{-2} мкм зарождение пузырьков растворенного газа происходит не может. В полимерных жидких растворах степень пересыщения достигает значения десятков и сотен единиц. Считается, что процесс всепенивания начинается при повышении температуры или при понижении давления лишь на твердой плохо смачиваемой поверхности в заранее сформированном микропузырьке.

Цель работы – получить экспериментальные данные по кинетике зарождения пузырьков в ПММА, насыщенном двуокисью углерода, и выяснить, согласуются ли они с классической теорией спонтанного зародышеобразования.

Известное уравнение для скорости гомогенной нуклеации J ($\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$) имеет вид [2, 3]

$$J = N_1 B \exp(-G), \quad G = W / k_B T, \quad (1)$$

где G – число Гиббса; $N_1 (\text{см}^{-3})$ – концентрация потенциальных мест зародышеобразования; B – кинетический фактор нуклеации, определяемый скоростью перехода молекул CO_2 из полимера в зародыш или скоростью увеличения его размеров; W , (Дж) – работа образования критического зародыша; k_B – постоянная Больцмана; T – температура. В качестве N_1 мы приняли числовую концентрацию молекул CO_2 в образце. При расчете W , использовали обычное выражение для работы образования сферического зародыша в термодинамическом приближении

$$W = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta p)^2} \quad (2)$$

здесь σ – поверхностное натяжение на границе пузырька; Δp – разность давлений при переходе через эту границу. Для критического (неустойчиво равновесного) пузырька радиусом r , имеем

$$r = 2\sigma/\Delta p \quad (3)$$

Из уравнений (1) – (3) в пренебрежении зависимости B от давления p ($(\partial G/\partial p)_T \approx -(\partial \ln J/\partial p)_T$) получаем соотношение для оценки разности давлений

$$\Delta p = 2/(\partial \ln G/\partial p)_T \quad (4)$$

Эксперимент проводили на пластинках листового ПММА марки ТОСП; размеры пластинки $20 \times 20 \times 5$ мм. Партию из двадцати-двадцати пяти образцов насыщали при комнатной температуре двуокисью углерода заданного давления до постоянного веса контрольного образца. Концентрацию CO_2 в образце определяли по изменению его массы. Насыщенные образцы сериями по 4 штуки переносили в жидкостный термостат. Устанавливали

такую температуру, при которой зарождение пузырьков идет с заметной скоростью и характерное время опыта превышает время тепловой релаксации образца. Образцы последовательно через известные промежутки времени извлекали из термостата и быстро охлаждали для фиксации пузырьков. Число пузырьков диаметром не менее 0,1 мм подсчитывали с помощью микроскопа путем сканирования по толщине образца, исключая поверхностные слои. По известному световому полю микроскопа оценивали плотность распределения числа пузырьков. Затем проводили опыты при более низкой температуре со следующей серией газонасыщенных образцов из той же партии. В последней, самой медленной серии время роста пузырьков достигало 5–7 ч. Дальнейшее понижение температуры нецелесообразно, так как становилось заметным влияние дегазации образца на скорость роста пор. Интервал температуры, в котором удавалось наблюдать появление и рост газовой фазы, составлял 10–15°. Такие опыты были поставлены при давлении насыщения 1,0; 2,1; 3,0; 3,5 и 5,0 МПа.

Зависимость концентрации молекул газа N , и массы растворенного газа в единице объема образца ρ , от давления насыщения приведена на рис. 1. Из линейной зависимости этих величин следует, что растворимость двуокиси углерода в ПММА подчиняется закону Генри, т. е. механизм растворения не изменяется с ростом давления газа над образцом. Максимальное значение парциальной плотности растворенного газа ρ_1 сравнимо с плотностью свободной двуокиси углерода при комнатной температуре на линии перехода пар – жидкость [4]. Если же учесть, что растворенный газ может занимать лишь часть объема образца, т. е. распределяться в нем микронеоднородно [5], то его плотность в этом случае будет сравнима с плотностью конденсированной фазы.

На рис. 2 представлены зависимости числа Гиббса G от температуры при различных давлениях насыщения, полученные из уравнения (1) по экспериментальным данным для J с учетом поправок на десорбцию. Значение величины B принято равным 10^3 с⁻¹. Вид графиков подобен аналогичным зависимостям для фазового перехода жидкости в пар с той лишь разницей, что интенсивность «фазового перехода» растворенный газ – газовые пузырьки не так быстро нарастает с увеличением температуры. Значение производной $(\partial \ln J / \partial T)_p \approx -(\partial G / \partial T)_p$ в нашем случае составляет $\sim 0,4$ К⁻¹, в то время как для жидкостей доходит до 20 К⁻¹ [6]. По известным значениям числа Гиббса из уравнения (1) рассчитали работу образования критического зародыша W . Следует отметить, что полученные нами значения $W = (2,2-2,9) \cdot 10^{-19}$ Дж сравнимы с работой образования критического пузырька в обычных жидкостях [6]; они изменяются в указанных пределах в зависимости от температуры зародышеобразования и концентрации растворенного газа.

Если принять, что процесс микрорауления ПММА начинается при числе Гиббса, равном 58, соответствующем скорости нуклеации $J \approx 0,1$ с⁻¹ · см⁻³, то, основываясь на данных рис. 2, можно найти зависимость температуры нарушения целостности полимера T от концентрации молекул газа в материале c , % (рис. 3). Область состояний газонасыщенного образца, расположенная вверх и вправо от кривой, соответствует спонтанному росту пузырьков. В области устойчивости полимера газ десорбируется из образца, существенно не изменяя его свойства. Интенсивность испарения полимера и соответственно распределение пор по размерам зависит от глубины захода за границу устойчивости. Подобные диаграммы состояния известны для систем полимер – пластификатор [7].

Из данных, приведенных на рис. 2, по положению соседних изобар в интервале давлений насыщения 2,1–5,0 МПа определили величину $(\partial \ln G / \partial p)_T$ и из уравнения (4) при $T = 325$ К нашли значение $\Delta p = 36$ МПа. Поскольку на графике изобары почти параллельны, то Δp сл-

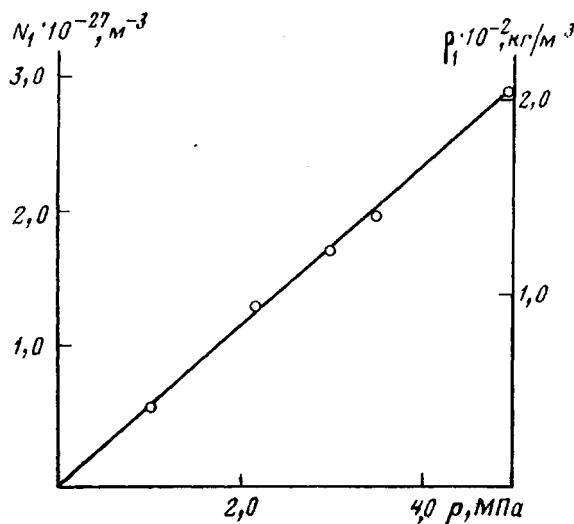


Рис. 1. Концентрация и парциальная плотность молекул растворенной в ПММА двуокиси углерода комнатной температуры при различных давлениях насыщения

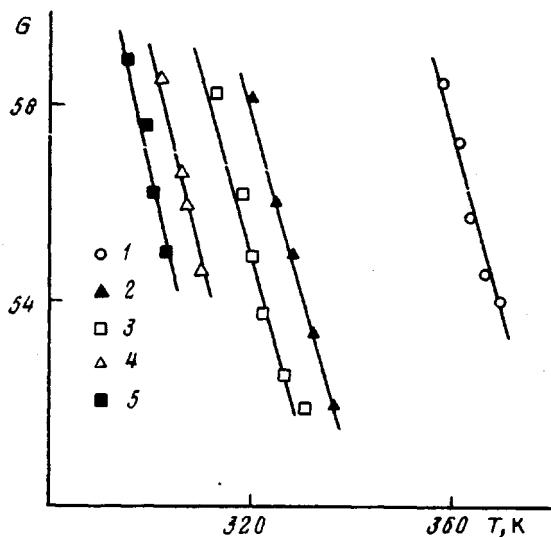


Рис. 2. Температурная зависимость числа Гиббса для образцов ПММА, насыщенных при давлениях двуокиси углерода 1.0 (1); 2.1 (2); 3.0 (3); 3.5 (4) и 5.0 МПа (5)

бо зависит от давления. Столь высокое значение разности давлений на границе газ – полимер, на порядок превышающее давление насыщения, можно объяснить взаимодействием локально сорбированной двуокиси углерода с фрагментами структуры полимера, изменяющим ее состояние. Двуокись углерода под давлением 35 МПа при комнатной температуре является жидкостью и имеет плотность около 10^3 кг/м³ [4], сравнимую с плотностью полимера. Альтернативное объяснение состоит в следующем. Вследствие набухания газонасыщающегося полимера происходит растяжение его матрицы. При этом разность между сравнительно небольшим отрицательным напряжением сжатия, создаваемым газом в зародыше,

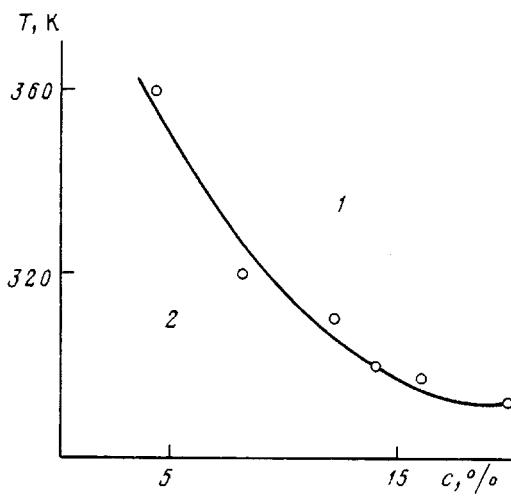


Рис. 3. Диаграмма температурной устойчивости пересыщенного газополимерного раствора двуокиси углерода – ПММА при понижении давления до атмосферного; 1 – область нуклеации, 2 – область однородности образца

и большим напряжением растяжения матрицы есть сумма их абсолютных величин со знаком минус, равная значению величины Δp .

Зная Δp , можно найти поверхностное натяжение по формуле (3), приведенной для оценки радиуса критического зародыша соотношение $(4/3)\pi r^3 \approx -k_B T (\partial G / \partial p)_T$. При $T = 325$ К расчеты дают $r = 1,5$ нм, $\sigma = 27,4$ мДж/м². Эти значения подтверждаются для всего температурного интервала с погрешностью до 10 %. Полученное значение σ близко к нижней границе в оценке поверхностного натяжения ПММА при $T \approx 293$ К: $\sigma = 30–46$ мДж/м² [8, 9]. В зависимости от плотности молекул двуокиси углерода в пузырьке, определяемой давлением в пузырьке, число молекул в критическом зародыше радиусом 1,5 нм находится в пределах от 7 до 200. Если весь сорбированный газ распределен по капелькам радиусом r , то концентрация последних будет равна $10^{26}–10^{28}$ м⁻³ при числе звеньев полимерной цепи в единице объема образца $\sim 5 \cdot 10^{27}$ м⁻³. Полученные результаты не противоречат гипотезе о существовании агрегатов растворенной двуокиси углерода. Вместе с тем хорошо развита и обоснована модель, предполагающая наличие в полимерах областей разуплотнения размером порядка нескольких нанометров [10, 11], что согласуется с нашей оценкой $2r \approx 3,0$ нм. В этом случае нуклеация может идти на неоднородностях структуры ПММА. Результаты представленной работы дают основание полагать, что вне зависимости от принятой модели зародышеобразования кинетика процесса хорошо описывается классической теорией гомогенной нуклеации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А., Шугров Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М., 1980. 504 с.
2. Зельдович Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М., 1984. 374 с.
3. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975. 592 с.
4. Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., 1975. 546 с.
5. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 272 с.
6. Скрипко В. П. Метастабильная жидкость. М., 1972. 312 с.
7. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
8. Аскадский А. А., Матевосян М. С., Слонимский Г. Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 753.
9. Ягнятинская С. М., Канунова Л. Я., Вуюцкий С. С. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 6. С. 1445.

10. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 724.
11. Багрянский В. А., Соколов А. П., Толкачев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2262.

Институт теплофизики
Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург

Поступила в редакцию
15.12.91

УДК 541.64 : 542.954

© 1992 г. Б. А. Жубанов, В. Д. Кравцова, Т. К. Кожабекова,
О. А. Алмабеков

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Изучено влияние пиридинмонокарбоновых кислот на процесс одностадийного синтеза полииimidов алициклического строения. Найдены оптимальные условия синтеза полииimidов на основе диангидрида алициклической тетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира в присутствии никотиновой, никотиновой и изоникотиновой кислот. Изучены особенности протекания реакций ацилирования и имидизации в присутствии пиридинмонокарбоновых кислот. Показана возможность получения высокомолекулярных полимеров в присутствии соединений, удачно сочетающих в своей структуре две различные по природе функциональные группы, обусловливающие их способность как к кислотному, так и к основному катализу.

В настоящее время накоплен обширный материал по синтезу поликонденсационных полимеров в присутствии различных катализаторов [1, 2], в том числе карбоновых кислот [3, 4]. Вместе с тем в литературе отсутствуют сведения о применении в качестве катализаторов синтеза полимеров таких соединений, как пиридинкарбоновые кислоты. Эти соединения являются перспективными как с точки зрения их химического строения (они сочетают в своей структуре две различные по природе функциональные группы, обусловливающие их способность к кислотному и к основному катализу), так и с точки зрения своеобразного вида ионизации, присущего цвиттер-ионам, к классу которых они относятся [5]. В отличие от обычных амфолитов, величины pK_a таких соединений часто отличаются от pK_a простейших аналогов составных частей молекулы. Ионизация основной группы цвиттер-иона приводит к повышению положительного заряда, который притягивает электроны и поэтому усиливает соседнюю кислотную группу, соответственно уменьшая ее pK_a . Ионизация же кислотной группы способствует появлению отрицательного заряда, который, увеличивая электронную плотность основной группы, усиливает ее основность, соответственно повышая pK_a основной ионизации [5].

В этой связи представляло интерес изучить влияние пиридинмонокарбоновых кислот на процесс одностадийного синтеза полииimidов алициклического строения в полярном аprotонном растворителе амидного типа при повышенных температурах на примере взаимодействия диангидрида трициклоценететракарбоновой кислоты (фотоаддукта бензола и малеинового ангидрида) с 4,4'-диаминодифениловым эфиром.

Диангидрид трициклоценететракарбоновой кислоты (ДА) синтезировали по методике, описанной в работе [2]; 4,4'-диаминодифениловый