

УДК 541.64:536.7

МАЛОПЛОТНЫЕ МИКРОЯЧЕИСТЫЕ ПЕНЫ ИЗ ПОЛИСТИРОЛА: ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ФАЗОВЫЙ РАСПАД ПО ТИПУ ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО¹

© 1996 г. А. М. Сахаров, В. Г. Пименов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 10.01.96 г.

Методом термостимулированного фазового распада системы полистирол–бензол по типу жидкость–твердое тело с преимущественным вымораживанием растворителя получены малоплотные микроячеистые пены с кажущейся плотностью 0.012–0.060 г/см³ и средним размером пор 1–35 мкм. Характер фазового распада обуславливает формирование волокнистой анизотропной структуры. Изменение концентрации исходных растворов и скорости замораживания позволяет регулировать плотность пен и размер пор в широких пределах. Критическим фактором, определяющим качество получаемых пен, является скорость замораживания, превышение критического значения которой ведет к получению некачественного пеноматериала.

ВВЕДЕНИЕ

Малоплотные микроячеистые пены – новый класс полимерных пеноматериалов, в который включают пены с кажущейся плотностью менее 0.1 г/см³ и однородной ячеистой структурой с размерами пор не более 30–35 мкм [1–4]. Работы в этом направлении были инициированы в начале 80-х годов исследованиями в области управляемого лазерного термоядерного синтеза, когда в перспективных конструкциях многооболочных лазерных мишеней один из наружных слоев потребовалось выполнить из подобного материала [1, 2]. Требования к пенам, используемым в реальных физических экспериментах, постоянно ужесточаются и в настоящее время перед исследователями стоит задача по стабильному и воспроизводимому получению пен с плотностью не более 0.020 г/см³ и размером пор 0.5–1 мкм [5]. Сочетание в одном физическом теле низкой плотности, малого размера пор с узким, фактически мономодальным распределением пор по размерам практически полностью исключает возможность применения пен, полученных традиционными методами из-за их очень широкого распределения пор по размерам (от долей микрометра до сотен и тысяч микрометров), или из-за их слишком большой плотности [6].

Отсутствие соответствующих подходов к получению подобных материалов стимулировало поиск новых перспективных методов, среди которых первостепенное значение уделяется контролируемому фазовому распаду растворов полимеров [1–4]. Суть метода заключается в том, что

если в системе полимер–растворитель, находящийся в состоянии полностью изотропного раствора, тем или иным способом вызвать фазовый распад, то в определенных благоприятных условиях выделяющаяся в ходе распада полимерная фаза может образовывать в среде растворителя непрерывную связанную пористую полимерную матрицу с включенными в нее участками растворителя. Если из сформированного таким образом полимерного каркаса каким-либо способом удалить растворитель без разрушения самого каркаса, можно ожидать получения микроячеистых пен. Плотность такой пены будет определяться концентрацией исходного раствора и усадкой при сушке, а микропористая структура – механизмом и особенностями проведения фазового распада. Микроячеистая пена из ПС с плотностью 0.020 г/см³ и средним диаметром пор в 1 мкм должна иметь пористость 98%, объем пор 49 см³/г и удельные поверхности по объему и по массе соответственно 4 м²/см³ и 200 м²/г. Толщина стенки в ячейке такой пены должна составлять всего ~0.005 мкм [7]. Учитывая, что клубок свернутой макромолекулы с $M \approx 10^6$ имеет размер порядка 0.01 мкм, можно полагать, что в подобном материале доля открытых пор должна достигать практически 100%, а понятие поры как полости или канала, связанного с внешней поверхностью твердого тела, вряд ли оказывается применимым.

Достаточно просто фазовый распад может быть вызван изменением температуры системы [8, 9]. Последнее в виде метода термостимулированного фазового распада используется наиболее широко. Для типичных аморфных полимеров охлаждение ведут быстро (десятки и сотни

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08662).

град/мин) почти не контролируемым образом по типу "закалки", и в таком случае употребляют термин спинодального распада [3, 4]. При этом раствор разделяется на фазы по типу жидкостного расслоения (так называемый распад на аморфные фазы или по типу жидкость–жидкость), а полимерная фаза выделяется в виде высоковязкой полимерной фазы, играющей роль матрицы, с включениями низковязкой низкоконцентрированной фазы [8, 9]. Перспективность последнего метода была продемонстрирована в нескольких работах, в частности на примере замораживания растворов ПС [1–4].

Метод легко реализуется в три стадии: приготовление раствора полимера в подходящем растворителе, быстрое замораживание раствора, удаление растворителя низкотемпературной сублимационной сушкой. Несмотря на кажущуюся простоту, совмещение в одной стадии фазового распада и замораживания несомненно усложняет процесс и обуславливает необходимость постановки практически не исследованного до сих пор вопроса – в какой степени фазовый распад, а в какой само замораживание определяют микроструктуру и основные характеристики получающихся пен. В связи с этим несомненный интерес представляет исследование процесса вымораживания растворителя, не осложненного предшествующим фазовым распадом. Наиболее удобной является система ПС–бензол, поскольку для нее установлено существование только НКТС [10]. Соответственно можно ожидать, что система при замораживании не подвергается предварительному фазовому распаду, а сам фазовый распад является следствием замораживания–кристаллизации.

В задачи настоящей работы входило, во-первых, разработать методику получения малоплотных микроячеистых пен методом вымораживания и, во-вторых, исследовать влияние концентрации исходного раствора, условий и скорости замораживания на удельную поверхность, плотность, средний размер пор, усадку и микроструктуру получаемых пен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили с образцом атактического ПС ($M_w = 3.4 \times 10^5$, $M_n = 7.9 \times 10^4$) и бензолом квалификации х. ч. Бензол предварительно осушали над молекулярными ситами и затем перегоняли. Растворы ПС в бензоле готовили весовым методом, растворяя навеску полимера при перемешивании при комнатной температуре. Для контроля за возможным изменением концентрации растворов вследствие частичного испарения растворителя периодически определяли концентрацию полимера в растворе нагреванием навески в термостате до постоянной массы [11].

Быстрое замораживание растворов проводили на предварительно охлажденном медном блоке (размеры $40 \times 40 \times 120$ мм), помещая тонкостенный металлический цилиндрической формы сосуд диаметром 14 мм с 2 мл раствора или поддон размером $25 \times 14 \times 4$ мм с 1.5 мл раствора на его верхнюю полированную поверхность [3]. Температуру блока $T_{бл}$ контролировали термопарой хромель–алюмель, припаянной к его верхней поверхности. Медленное замораживание осуществляли в атмосфере холодного газообразного азота, помещая формы с раствором в сосуд Дьюара, на дне которого находился слой жидкого азота. Меняя положение формы по высоте сосуда Дьюара, регулировали скорость замораживания растворов. За скорость замораживания $r_{зам}$ принимали изменение средней температуры раствора за время от начала охлаждения до момента полной кристаллизации. Измерение проводили с использованием дифференциальной термопары, принимая за момент полной кристаллизации раствора момент достижения максимальной разности потенциалов между спаем у дна формы (здесь раствор начинает замораживаться в первую очередь) и спаем, помещенным в центре поверхностного слоя раствора (здесь раствор затвердевает в самом конце). Среднюю разность потенциалов между спаями на момент полного замораживания (полагая, что в этот момент происходит кристаллизация последней капли жидкости у верхнего спая и его температура соответствует температуре плавления бензола (5.5°C)) пересчитывали в среднюю температуру раствора, достигнутую на конец замораживания. Относя эту температуру ко времени замораживания, рассчитывали $r_{зам}$. В отдельных случаях при замораживании тонких слоев раствора (~ 2 мм) в поддоне дополнительно определяли линейную скорость кристаллизации (мм/мин), определяя момент полного затвердевания слоя визуально с использованием стальной иглы.

Низкотемпературную вакуумную сублимационную сушку проводили при -50°C (8 ч) с последующим подъемом температуры до комнатной по 10 град/ч. Удельную поверхность пен $S_{уд}$ определяли на объемной установке методом низкотемпературной адсорбции криптона [12]. Значения $S_{уд}$ рассчитывали из изотерм по БЭТ, а площадь, занимаемую молекулой криптона в мономолекулярном слое, принимали равной 21.5 \AA^2 . Кажущуюся плотность пен $\rho_{каж}$ (далее просто плотность пены) определяли методом порозаполненияющей жидкости [13] с использованием жидкого азота, что позволяло свести до минимума разрушение непрочных малоплотных образцов при их пропитке. Взвешивание пропитанного образца проводили на весах Мак-Бена над поверхностью жидкого азота в прозрачном сосуде Дьюара с экс-

Таблица 1. Влияние $r_{\text{зам}}$ на характеристики и качество пен, полученных замораживанием тонких слоев раствора (слой 2 мм, раствор 0.997 г/дл, $T_{\text{бл}} = -95^{\circ}\text{C}$)

Количество прокладок	$r_{\text{зам}}$, град/мин	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$\rho_{\text{кажд}}$, г/см ³	$\Phi_{\text{пор}}$, мкм	ΔV , %	v^* , мм/мин	Качество пены**
-	~600	79.08	0.0294	1.7	65.3	10.34	Очень плохое
1	84.0	49.69	0.0215	3.7	52.7	3.80	Плохое
2	26.0	37.56	0.0174	6.1	41.4	2.30	»
3	13.2	25.39	0.0158	10.0	35.4	1.56	Удовлетворительное
4	6.7	19.42	0.0161	12.8	36.6	1.14	Хорошее
5	4.2	22.83	0.0178	9.9	42.6	0.80	»

* Линейная скорость кристаллизации.

** Оценивается визуально по наличию трещин, разрывов, повреждению формы и нарушению однородности.

траполяцией массы к моменту извлечения образца из жидкости.

Средний диаметр пор $\Phi_{\text{пор}}$ определяли, исходя из модели однородной пористости для цилиндрических пор [14] по упрощенному выражению

$$\Phi_{\text{пор}} = 4V_{\text{пор}}/S_{\text{уд}} \equiv 4/S_{\text{уд}}\rho_{\text{кажд}},$$

так как для малоплотных материалов общий объем пор

$$V_{\text{пор}} = 1/\rho_{\text{кажд}} - 1/\rho_{\text{ист}} \approx 1/\rho_{\text{кажд}}$$

Здесь $\Phi_{\text{пор}}$ в мкм, $\rho_{\text{кажд}}$ в г/см³, $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность полимерного скелета пены в г/см³ (для ПС принимаем 1.05 г/см³) и $S_{\text{уд}}$ – в м²/г.

Объемную усадку при сушке ΔV , % рассчитывали исходя из плотностей соответственно твердого раствора (принимали равной плотности твердого бензола) и плотности полученной пены аналогично работе [11]. Тонкую структуру пен исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSMA-733 ("Jeol"): изучению подвергали разлом образца с оттенением поверхности разлома напылением атомов золота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе затвердевания – кристаллизации различаются две стадии: образование центров кристаллизации и их рост. Для образования кристаллических центров может понадобиться значительно переохлаждение жидкости ΔT (иногда до нескольких десятков градусов и в любом случае не меньше так называемой критической степени переохлаждения, при которой еще возможно образование новых кристаллических центров), тогда как рост кристаллов осуществляется и при малых ΔT (доли градуса) [15]. Степень переохлаждения ΔT , являясь важнейшим фактором процесса зародышеобразования, определяет количество образовавшихся кристаллических центров в единице объема и как следствие – мелкозернистость поликристалла (средние размеры зерна), а в при-

менении к вымораживаемым пенам – тонкую пористую структуру и средний размер пор. Переохлаждение ΔT в общем зависит от чистоты жидкости и скорости охлаждения, максимальных значений которых можно достичь, замораживая тонкие слои на металлическом блоке с высокой теплопроводностью [16].

Первые эксперименты по замораживанию тонких слоев раствора (2 мм) в плоских металлических поддонах на медном блоке ($T_{\text{бл}} = -100 \dots -120^{\circ}\text{C}$) не дали результата: образцы были изогнутыми, с глубокими трещинами и разрывами. Усадка при их получении достигала 60–80% (табл. 1, первая строка). Визуальный контроль за ходом сушки показал, что форма и объем замороженных образцов остаются фактически неизменными в течение всей низкотемпературной стадии (-50°C), а также при повышении температуры; однако уже при $\sim 5^{\circ}\text{C}$ все образцы практически мгновенно коллапсируют, теряя объем и форму. Изменение скорости нагревания и даже полное исключение низкотемпературной стадии (всю сушку проводили при -5°C) не приводило к положительному результату: по достижении 5°C (т.е. температуры плавления бензола) все образцы неизменно давали сильнейшую усадку. Повышение $T_{\text{бл}}$ от -120°C до 0°C также не давало заметного эффекта. Таким образом, на медном блоке вне зависимости от его температуры тонкие слои раствора (2–3 мм) замораживаются слишком быстро, чтобы обеспечить получение качественного пеноматериала. Причин этого явления может быть несколько [16–18]. Основная заключается в том, что при быстром замораживании часть раствора не успевает полностью распасться на фазы и закристаллизоваться и переходит в состояние переохлажденного застеклованного раствора. Растворитель из такого застеклованного раствора удаляется довольно медленно, а освободившаяся полимерная фаза (пена) представляет собой крайне дисперсную и дефектную структуру (фактически макромолекулярные нити), устойчивую

Таблица 2. Послойная характеристика образца, полученного замораживанием высокого столба раствора (раствор 1.01 г/дл, $T_{6\text{л}} = -105^\circ\text{C}$)

H , мм	ΔH , мм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	ΔS , %	$\phi_{\text{пор}}$, мкм	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	ΔV , %
0	5.3	68.52	58.6	2.9	0.0202	49.0
5.3	4.3	33.13	22.7	7.4	0.0164	37.1
9.6	2.7	14.68	6.5	18.8	0.0145	28.9
12.3	3.8	6.00	3.7			
16.1	3.1	17.04	8.5	24.2	0.0097	0

Примечание. H – расстояние от дна формы до нижней границы слоя, ΔH – толщина слоя, ΔS – внутренняя поверхность слоя в общей поверхности образца.

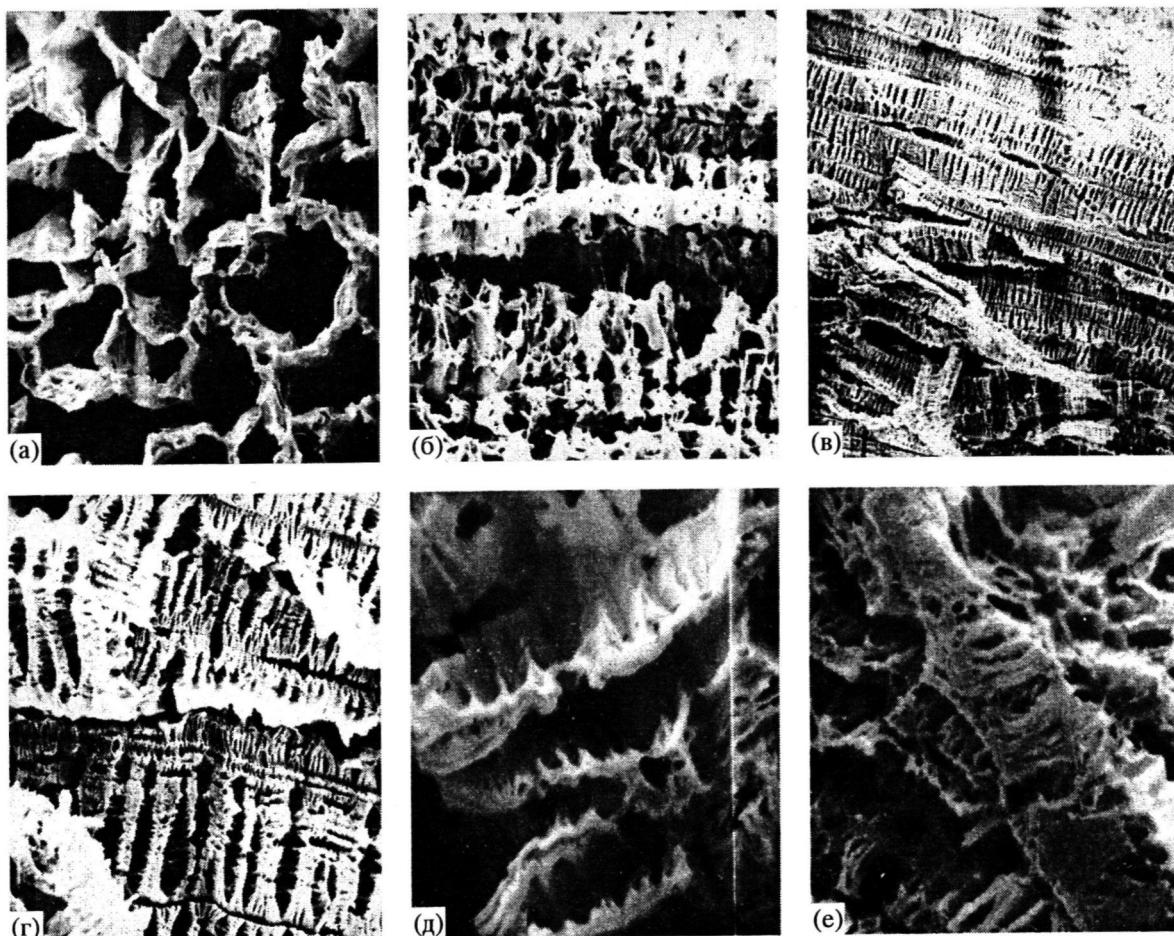
только в высоком вакууме. При нагревании до 5.5°C происходит сброс вакуума и одновременно неудаленные микрокапли застеклованного раствора приобретают подвижность, в результате чего происходит резкий коллапс полимерной матрицы.

Для эффективного снижения $r_{\text{зам}}$ было решено использовать промежуточные теплоизолирующие прокладки (листы стеклотекстолита толщиной 1.5 мм) между замораживаемой формой и блоком. Полученные результаты (табл. 1) подтверждают, что критическим фактором, обусловливающим качество и основные характеристики пен, является $r_{\text{зам}}$. Это хорошо согласуется с данными [19] о влиянии $r_{\text{зам}}$ на величину усадки высушиваемого продукта и с существованием так называемой критической скорости замораживания [20], превышение которой приводит к получению при сублимационной сушке некачественного продукта. Основываясь на данных табл. 1 можно заключить, что для растворов ПС–бензол критическая скорость замораживания находится в пределах ~ 13 град/мин, а критическая линейная скорость кристаллизации соответствует ~ 1.6 мм/мин.

Еще одним эффективным способом снижения $r_{\text{зам}}$ является использование теплоизолирующих свойств самого замораживаемого раствора, т.е. применение для замораживания более толстых слоев жидкости. В данном случае из-за термического сопротивления кристаллического слоя ухудшаются условия отвода тепла кристаллизации от межфазной границы, что уменьшает скорость образования и роста кристаллов из-за снижения переохлаждения раствора. Для проверки этого метода столб раствора высотой ~ 19 мм замораживали в цилиндрической форме из эпоксидной смолы с дном из тонкого медного листа. Применение материала с низкой теплопроводностью позволяло, во-первых, осуществить в форме одномерный перенос тепла и, во-вторых, избежать неэффективного рассеивания тепла фазового перехода в окружающую среду. Послойная характеристика подобного образца приведена в табл. 2. Обращает на себя внимание резкое снижение $S_{\text{уд}}$ и ΔV от

слоя к слою, и тот факт, что $\sim 60\%$ поверхности образца приходится на самый нижний, прилегающий ко дну формы слой (~ 5 мм слой раствора). Сам же образец представлял собой по форме усеченный конус, меньшим основанием прилегающий ко дну – очевидное следствие повышенной усадки быстро замороженных слоев. Структурно этот нижний слой представлял собой относительно плотную изотропную пену, в то время как остальная часть образца имела хорошо выраженную анизотропную волокнистую напоминающую сигаретный фильтр структуру, ориентированную в направлении теплоотвода.

Механизм формирования такой структуры заключается в следующем [15]. Непосредственно после образования на дне формы тонкого слоя хаотично ориентированных кристаллов вымороженного растворителя температура жидкой и твердой фаз на поверхности раздела начинает повышаться из-за выделяющегося тепла кристаллизации. Тогда переохлаждение раствора снижается до величины, при которой становится уже невозможным зарождение новых кристаллических центров. Далее происходит лишь рост готовых кристаллов замороженной зоны. Вследствие анизотропии роста кристаллы, в которых направление максимального роста параллельно направлению теплоотвода, развиваются быстрее и проходят дальше в раствор: в результате они вытесняют кристаллы с менее благоприятной ориентацией и образуют зону столбчатых кристаллов с одной преимущественной ориентацией. Остов и ветви кристаллов чище, чем раствор, и по мере затвердевания остающаяся между ветвями жидкость все больше обогащается примесью (в нашем случае полимером). Эти обогащенные полимером участки затвердевают последними, заполняя междендритное пространство и формируя таким образом пористую волокнообразную структуру вымораживаемых пен (рисунок), представляющей просто реплику междендритного пространства. Такая структура быстро сохнет, поскольку фаза чистого растворителя непосредственно выходит на поверхность образца.



Анизотропия в ортогональных плоскостях, перпендикулярно (а) и параллельно теплоотводу (б), а также "лестничные" структуры репликации междендритного пространства в направлении теплоотвода (в–е). $\rho_{\text{каж}} = 0.0164$ (а, б) и $0.0555 \text{ г}/\text{см}^3$ (в–е); $S_{\text{уд}} = 47.1$ (а, б) и $75.36 \text{ м}^2/\text{г}$ (в–е); $\phi_{\text{пор}} = 5.1$ (а, б) и 1 мкм (в–е) (из адсорбционных данных). $\times 1000$ (а, б, г), 200 (в), 4000 (д) и 7200 (е).

Основные исследования влияния концентрации исходного раствора и $r_{\text{зам}}$ на главные характеристики пен были проведены в металлических цилиндрических формах. Данные по быстрому замораживанию растворов на медном блоке приведены в табл. 3, а по более медленному (в холодном газе) – в табл. 4. Анализируя полученные результаты можно отметить следующее.

Замораживание на блоке во всех случаях более эффективно, чем замораживание в холодном газе, и позволяет получать пены с большей удельной поверхностью и меньшим размером пор.

При повышении как скорости замораживания, так и концентрации исходного раствора удельная поверхность пен увеличивается, а диаметр пор уменьшается.

При замораживании на блоке в определенном интервале скоростей отмечается существование некоторой скорости, начиная с которой дальнейшее увеличение скорости замораживания перестает давать заметный прирост $S_{\text{уд}}$.

При замораживании на блоке (табл. 3) всегда реализуется послойный рост замороженных кристаллов. С ростом $r_{\text{зам}}$ по мере повышения степени переохлаждения раствора увеличивается и количество имеющихся кристаллических центров в холодной зоне на момент критического снижения переохлаждения. Количество начавших свой рост столбчатых кристаллов увеличивается, что, в конечном счете, ведет к их измельчению и уменьшению поперечного размера. Соответственно возрастает $S_{\text{уд}}$ образующихся пен и падает $\phi_{\text{пор}}$. По-видимому, с дальнейшим повышением $r_{\text{зам}}$ (более 7.58 град/мин) этот механизм перестает эффективно работать: степень переохлаждения ΔT достигает своего максимума. В таких условиях начинает реализовываться другой механизм измельчения кристаллов – так называемый дендритный рост [15], когда на стволах столбчатых кристаллов появляются ветви и соответственно поверхность раздела между кристаллами меняется от ячеистой (представленной только столбча-

Таблица 3. Характеристики пен, полученных замораживанием на блоке

c , г/дл	$r_{\text{зам}}$, град/мин	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$\rho_{\text{кож}}$, г/см ³	$\phi_{\text{пор}}$, мкм
1.08	0.23	9.47	0.0119	35.6
	7.58	3.02	0.0109	9.6
	15.25	37.37	0.0198	5.4
	30.38	47.41	0.0164	5.1
	1.77	10.92	0.0225	7.4
	7.58	40.12	0.0208	4.8
	15.25	44.06	0.0276	3.3
	30.38	50.40	0.0243	3.3
	2.54	11.98	0.0368	9.1
2.54	7.58	41.46	0.0426	2.3
	15.25	55.17	0.0456	1.6
	30.38	76.66	0.0294	1.8
	3.63	16.78	0.0486	4.9
	7.58	51.74	0.0599	1.3
	15.25	56.48	0.0563	1.3
	30.38	75.36	0.0555	1.0

тыми кристаллами без ветвлений) до дендритной (дендриты с многочисленными ветвями). К сожалению, у нас нет исчерпывающих доказательств реализации того или иного механизма, но, по нашему мнению, именно переходом от одного механизма к другому обусловлено существенное ослабление влияния скорости замораживания на рост удельной поверхности пор при значениях $r_{\text{зам}}$ выше 7.58 град/мин: для раствора 1.77 г/дл увеличение $r_{\text{зам}}$ с 0.23 до 7.58 град/мин приводит к росту $S_{\text{уд}}$ с 10.92 до 40.12 м²/г (в 3.7 раза), а с 7.58 до 30.38 град/мин с 40.12 до 50.40 м²/г (т.е. всего в 1.3 раза). Аналогичная зависимость найдена и для других растворов (табл. 3). Дополнительным аргументом в пользу дендритного роста являются так называемые "ячеистые" структуры (рис. 1в, 1г), образовавшиеся при росте боковых ветвей дендритов (рис. 1д).

Подобно влиянию $r_{\text{зам}}$ увеличение концентрации исходного раствора способствует повышению $S_{\text{уд}}$ и уменьшению $\phi_{\text{пор}}$. Так, для $r_{\text{зам}} = 30.38$ град/мин при увеличении концентрации раствора с 1.08 до 3.63 г/дл удельная поверхность растет с 47.41 до 75.36 м²/г ($\phi_{\text{пор}}$ падает с 5.1 до 1 мкм). Аналогичная, но менее резкая зависимость, наблюдается и для других $r_{\text{зам}}$. При скоростях до 7.58 град/мин это, по-видимому, обусловлено косвенным влиянием растворимой добавки на процессы зарождения кристаллов, когда вызванное введением растворимой добавки замедление роста кристаллов увеличивает вероятность образования новых центров на большем количестве примесных твердых микрочастиц. В результате происходит из-

Таблица 4. Характеристики пен, полученных замораживанием в холодном газе

c , г/дл	$r_{\text{зам}}$, град/мин	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$\rho_{\text{кож}}$, г/см ³	$\phi_{\text{пор}}$, мкм
1.08	0.21	7.34	—	—
	1.39	6.86	0.0148	39.4
	3.31	16.04	0.0136	32.3
	5.83	21.48	0.0120	15.5
	1.77	12.60	—	—
	0.21	9.15	0.0197	22.2
	1.39	12.14	0.0283	11.6
	3.31	19.46	0.0216	9.5
	2.54	3.38	0.0336	35.2
2.54	1.39	6.04	0.0276	24.0
	3.31	14.24	0.0384	7.3
	5.83	20.07	0.0346	5.8
	3.63	2.24	0.0509	35.1
	1.39	10.00	0.0461	8.7
	3.31	16.49	0.0493	4.9
	5.83	29.23	0.0481	2.8

мельчение столбчатых кристаллов с соответствующим ростом $S_{\text{уд}}$ и уменьшением $\phi_{\text{пор}}$. Отметим, однако, довольно ограниченное воздействие концентрации раствора при низких $r_{\text{зам}}$: для 0.23 град/мин рост $S_{\text{уд}}$ происходит на 7.31 м²/г (с 9.47 до 16.78 м²/г), а для 7.58 град/мин – на 13.72 м²/г (с 38.02 до 51.74 м²/г). При $r_{\text{зам}} > 7.58$ град/мин, когда, как предполагают, реализуется дендритный рост, влияние концентрации более выражено: при 15.25 град/мин увеличение в $S_{\text{уд}}$ составляет 19.11 м²/г (с 37.37 до 56.48 м²/г), а при 30.38 град/мин достигает 27.95 м²/г (с 47.41 до 75.56 м²/г). Вероятно, это связано с менее эффективным выравниванием местных градиентов концентрации в растворе при больших скоростях замораживания, когда общее время замораживания всего образца значительно уменьшается. Соответственно улучшаются возможности для ветвления дендритов.

Несколько иначе протекают процессы фазового распада при медленном замораживании в холодном газе (табл. 4). Во-первых, для растворов с концентрацией 2.54 и 3.63 г/дл при $r_{\text{зам}} = 0.21$ град/мин были получены аномально малые значения $S_{\text{уд}} = 3.38$ и 2.24 м²/г. По-видимому, это связано с объемным затвердеванием растворов: при таких малых $r_{\text{зам}}$ и охлаждении в газовой фазе теплоотвод от стенок формы и раствора настолько мал, что конвективного перемешивания раствора достаточно, чтобы предотвратить образование на стенах замороженного слоя кристаллов. Раствор в форме затвердевает не послойно (как на блоке), а с малым градиентом температуры по объему и со склонностью к переохлаждению. По

достижении критической степени ΔT начинается объемная кристаллизация раствора, причем, так как теплоотвод мал, выделяющаяся теплота кристаллизации быстро и эффективно снижает перехлаждение, в результате чего образуется небольшое количество крупных кристаллов. С ростом $r_{\text{зам}}$ доля объемного затвердевания, вероятно, не уменьшается, так как $S_{\text{уд}}$ пен, полученных при замораживании на блоке, стабильно в 1.8–2.1 раза выше, чем при замораживании в холодном газе при соответствующих $r_{\text{зам}}$. Вторая особенность связана с менее выраженным влиянием концентрации раствора на $S_{\text{уд}}$ пен скорее всего из-за вероятностного характера объемной кристаллизации. Таким образом, увеличение концентрации раствора может и не сопровождаться увеличением $S_{\text{уд}}$ по крайней мере для растворов 1.08–2.54 г/дл (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термостимулированный фазовый распад раствора полимера по типу жидкость–твердое тело с преимущественным выкристаллизовыванием растворителя как метод целенаправленного формирования пористой структуры малоплотных микроячейстых пен имеет ряд принципиальных особенностей.

Образование полностью изотропной пены происходит только в тонких быстрозамороженных слоях, когда имеется возможность провести эффективное, практически мгновенное перехлаждение раствора по всему объему слоя.

Применение высоких скоростей замораживания приводит к неполному фазовому распаду с образованием микрообластей из застеклованного раствора, в результате чего значительно возрастает усадка образцов при сушке.

Уменьшение скорости замораживания ведет либо к появлению волокнистой изотропной структуры в результате столбчатого роста вымораживаемых кристаллов, либо к образованию изотропной пены со слишком большим размером пор из-за роста равноосных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Young A.T., Moreno D.K., Marstevs R.G. // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 20. № 4. P. 1094.
- Mah R., Duchane D.V., Young A.T., Rhorev R.L. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1985. V. 10/11. P. 473.
- Aubert J.H., Clough R.L. // Polymer. 1985. V. 26. P. 2047.
- Young A.T. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4. № 3. P. 1128.
- Дрожжин В.С. Частное сообщение.
- Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М.: Химия, 1980.
- Полунин В.Л. Пенополимеры в низкотемпературной изоляции. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
- Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
- Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Справочник. Киев: Наукова думка, 1987.
- Кардашов Д.А. Синтетические клеи. М.: Химия, 1968.
- Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Никитина Ю.С., Петровой Р.С. М.: Изд-во МГУ, 1990.
- Манин В.Н., Громов А.Н., Григорьев В.П. Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов. Л.: Химия, 1986.
- Экспериментальные методы исследования катализа / Под ред. Андерсона Р. М.: Мир, 1972.
- Овсиенко Д.Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава. Киев: Наукова думка, 1994.
- Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаев А.П. Основы криохимической технологии. М.: Высшая школа, 1987.
- Лебедев Д.П., Перельман Т.Л. Тепло- и массообмен в процессах сублимации в вакууме. М.: Энергия, 1973.
- Bellows R.J., King C.J. // Cryobiology. 1972. V. 9. № 6. P. 559.
- Lyget B.J. // Freeze-drying of Foods / Ed. by Fisher F.R. Chicago, 1961. P. 194.
- Rowe T.W.G. // Researches and Development in Freeze Drying / Ed. by Rey. L. Paris, 1964. P. 163.

Low-Density Microcellular Polystyrene Foams: Thermally Stimulated Liquid-Solid Phase Decomposition

A. M. Sakharov and V. G. Pimenov

*Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia*

Abstract—Low-density microcellular foams with an apparent density of 0.012–0.060 g/cm³ and average pore size of 1–35 μm were prepared by thermally stimulated liquid–solid phase decomposition of the system polystyrene–benzene with predominant freezing-out of the solvent. The character of the phase decomposition stipulates the formation of fibrous anisotropic structure. The density of foams and the pore size can be varied in wide ranges by varying the concentration of the initial solutions and the freezing rate. The freezing rate is a critical factor that controls the quality of the obtained foams; when the freezing rate is higher than the critical value, foams with poor properties are obtained.