Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 11, с. 2036–2038

УДК 541.64:536.7:532.73

СТЕКЛОВАНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И МАЛОПЛОТНЫЕ МИКРОЯЧЕИСТЫЕ ПЕНЫ ЧЕРЕЗ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ФАЗОВЫЙ РАСПАД В СИСТЕМЕ ПОЛИСТИРОЛ–ЦИКЛОГЕКСАН[1]

© 2002 г. В. Г. Пименов, А. М. Сахаров

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 15.01.2002 г.
Принята в печать 17.07.2002 г.

Показано, что изотропность малоплотных микроячеистых пен, полученных сублимационной сушкой замороженных растворов полистирол–циклогексан, определяется двумя главными факторами – фазовым распадом раствора при охлаждении по типу жидкость–жидкость и стеклованием фазы растворителя при замораживании.

Инициирование в начале 80-х годов XX века исследований по управляемому лазерному термоядерному синтезу [1] привело к появлению нового класса легких полимерных пеноматериалов-малоплотных микроячеистых пен, имеющих при плотности 10–100 мг/см^3 однородную изотропную ячеистую микроструктуру с размерами пор не более 30–35 мкм [2]. Сочетание требований низкой плотности и малого размера пор при узком распределении пор по размерам создало трудности при решении этой задачи в рамках традиционных подходов (вспенивание, спекание, выщелачивание). Новые методы в большинстве своем основываются на контролируемом фазовом распаде полимерного раствора [3, 4].

Если для получения пены используется аморфный (некристаллизующийся) полимер, при стимулировании фазового распада (например, термически) в растворе происходит жидкостное расслоение (фазовый распад по типу жидкость–жидкость), а выделяющаяся в ходе распада полимерная фаза образует непрерывную изотропную пористую полимерную матрицу или гель. Если из такого геля удалить растворитель с сохранением всего обьема системы, можно получить изотропную малоплотную микроячеистую пену [5–7]. Использование для этого сублимационной сушки – традиционного метода сохранения тонкой структуры [8] предполагает предварительное замораживание образцов, поэтому низкотемпературная сублимационная сушка идеально сочетается с термостимулированным фазовым распадом, когда по мере охлаждения система подвергается распаду с формированием геля, а последующее затвердевание системы ведет к быстрой и прочной фиксации его тонкой структуры.

Особенности стадии замораживания крайне важны. Ранее мы установили, что кристаллизация растворителя приводит к формированию пен по механизму репликации межкристаллитного пространства [9]. Такие пены имеют анизотропную структуру. Вместе с тем известно, что из растворов ПС в циклогексане образуются изотропные пены, хотя причины такого поведения системы никак не обсуждаются [5–7]. Выяснение факторов, обуслов-

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

E-mail: pimenovv@mail.ioc.ac.ru (Пименов Владимир Григорьевич).

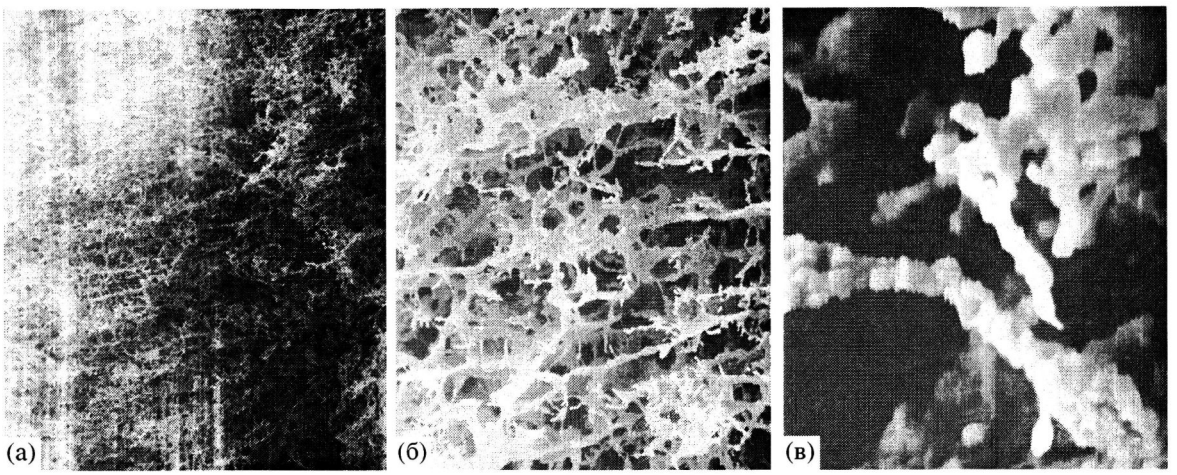

Рис. 1. Микроструктура пены с плотностью 18.2 мг/см^3, средним размером пор 24.5 мкм и удельной поверхностью 6.13 м^2/г. ×200 (а), ×1000 (б) и ×7200 (в).

ливающих формирование в этом случае именно такой структуры, явилось целью настоящего исследования.

Замораживание циклогексановых растворов ПС с последующей сублимационной сушкой привело к получению пен с изотропной структурой (рис. 1). Интересно, что при большом увеличении подтверждается характерный коагуляционный механизм формирования тонкой структуры матричного элемента (рис. 1в). Таким образом, при замораживании кристаллизация фазы растворителя (практически чистый циклогексан) или была эффективно подавлена или ее последствия оказались не столь значимы, чтобы сказаться на структуре пены. Реальной причиной может быть частичное или полное стеклование циклогексана. Однако до сих пор решающим фактором признавался единственно тип фазового распада [5–7]. Влияние характера затвердевания не рассматривалось совсем. Тем не менее известна способность одного и того же органического вещества находиться в кристаллическом или стеклообразном состоянии [10].

Из органических соединений, которые легко переохлаждаются и стеклуются и не содержат гидроксильных групп, более других известны бензо- и ацетофенон, *о*-крезол и *м*-крезол, изопентаны. В работах по получению пен с замораживанием использовались 1,1,1,2-тетрахлор-2,2-дифторэтан, 1,2-дифенилэтан, дифениловый эфир, циклогексилбензол, 1-фенилоктан, гексаметилбензол, диизопропилбензол, дифенилметан, стеариновая кислота, 1,2,4,5-тетраметилбензол, нитробензол, 1-хлордекан, циклогексан, диоксан, бензол. Учитывая, что способность органических веществ к переохлаждению и стеклованию растет с увеличением ММ в зависимости от наличия объемных заместителей [11], становится понятно, что большинство приведенных соединений – потенциально стеклующиеся растворители.

В работе, проведенной нами, выяснилась возможность стеклования самого циклогексана и его полимерных растворов. Так термограммы замораживания (подробнее см. работу [12]) показали, что циклогексан переохлаждается до 0°С, т.е. на 6.5°С ниже своей температуры плавления, и стеклуется. Непосредственно это наблюдали при параллельном замораживании растворов ПС в бензоле и циклогексане (по 2 мл раствора с концентрацией полимера 10–30 мг/мл в ампулах с внутренним диаметром 10 мм) в смеси вода–лед при 0°С и в холодном пентане при – (30–100)°С. Было установлено, что во всех случаях бензольные растворы быстро закристаллизовываются в белую непрозрачную массу, а циклогексановые превращаются в прозрачное голубоватое “стекло”.

Отметим, что в последнем случае стеклование может быть замечено только при достаточном разбавлении раствора, так как появляющаяся при фазовом распаде мутность эффективно маскирует его. Если нагретую ампулу с гомогенным раствором медленно охлаждать на воздухе, образующий-

ся вначале гель начинает быстро подвергаться синерезису (для низкоконцентрированных растворов это не более нескольких минут) с появлением слоя чистого растворителя. При замораживании такого "полураспавшегося" раствора в верхней части образуется совершенно прозрачное "стекло" чистого циклогексана, а в нижней – голубоватое "стекло" замороженного геля. При замораживании с высокой скоростью (в холодном пентане) "стекло" имело ряд трещин – очевидное следствие усадочных напряжений.

Впоследствии было установлено, что не все образцы циклогексана имеют одинаковую способность к стеклованию: некоторые вместо совершенно прозрачного стекла образовывали мутные стекла с большой долей кристаллической фазы или быстро расстекловывались при хранении. Вероятно, это связано с примесями. По крайней мере образцы с повышенным с содержанием метилциклогексана, являющегося основной примесью, стеклovались легче всего.

Возможность стеклования циклогексана при замораживании дает ключ к пониманию сути процесса получения изотропных пен: недостаточно единожды стимулировать в системе распад по типу жидкостного расслоения. Необходимо, чтобы растворитель был способен эффективно стекловаться при дальнейшем затвердевании системы. Подбор растворителя и проведение процесса в условиях, исключающих кристаллизацию (оптимальная степень переохлаждения и скорость замораживания, очистка растворов от центров кристаллизации и т.д. [13]), будут способствовать получению качественных пен. В дальнейшем значительный интерес представит оценка (например, рентгенофазовым методом) содержания кристаллической и аморфной фаз в замороженных полимерных растворах и связь степени кристалличности растворителя с механическими свойствами пен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frank T.G., Pendergrass J.H., Cook D.L., Pitts J.H.* // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 20. № 4. P. 1381.
2. *Young A.T., Moreno D.K., Marsters R.G.* // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 20. № 4. P. 1094.
3. *Young A.T.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4. № 3. P. 1128.
4. *Young A.T.* // J. Cell. Plastics. 1987. V. 23. № 1. P. 55.
5. *Aubert J.H., Clough R.L.* // Polymer. 1985. V. 26. № 12. P. 2047.
6. *Aubert J.H., Sylwester A., Rand P.* // Polym. Prepr. 1989. V. 30. № 1. P. 447.
7. *Aubert J.H.* // Polym. Prepr. 1987. V. 28. № 1. P. 147.
8. Применение замораживания-высушивания в биологии / Под ред. Харриса Р. М.: Изд-во иностр. лит. 1956.
9. *Сахаров А.М., Пименов В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1729.
10. *Кобеко П.П.* Аморфные вещества. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
11. *Данилов В.И.* Строение и кристаллизация жидкости. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
12. *Пименов В.Г., Сахаров А.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 2060.
13. *Гельперин Н.И., Носов Г.А.* Основы техники кристаллизации расплавов. М.: Химия, 1975.

Solvent Vitrification of Solvent and Low-Density Microcellular Foams through Thermally Induced Phase Separation in a Polystyrene–Cyclohexane System

V. G. Pimenov and A. M. Sakharov

Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The isotropism of low-density microcellular foams prepared using sublimation drying of frozen polystyrene–cyclohexane solutions is shown to be determined by two principal factors: liquid–liquid phase separation in solution upon cooling and vitrification of the solvent phase upon freezing.