

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОГРАММЫ ЗАМОРАЖИВАНИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ФАЗОВОГО РАСПАДА ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ¹

© 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 15.04.2002 г.

Предложен метод оценки температурной зависимости вязкости полимерного раствора в области распада на аморфные фазы.

ВВЕДЕНИЕ

Малоплотные микроячеистые полимерные пены – новый класс легких пеноматериалов с плотностью 10–100 мг/см³ и однородной пористой микроструктурой с размерами пор не более 30–35 мкм [1]. Такие пены получают преимущественно с использованием контролируемого фазового распада в системе полимер–растворитель [2, 3]. Неоспоримые преимущества дает сочетание так называемого термостимулируемого фазового распада с низкотемпературной сублимационной сушкой. При этом формирующийся при охлаждении раствора гель быстро фиксируется в ходе полного затвердевания системы, а удаление растворителя с сохранением всего объема системы приводит к получению пены, плотность которой определяется концентрацией исходного раствора и усадкой при сушке, а структура – типом и особенностями проведения фазового разделения [4–6].

Особенности протекания стадии замораживания крайне важны, так как сопутствующие процессы (оствальдовское созревание, кристаллизация растворителя, конвекция) могут радикально сказаться на свойствах пен [7, 8]. В частности, отмечается деструктивная роль конвекции при попытках снизить плотность получаемых пен. Сделать какие-либо априорные оценки способности формирующихся гелей противостоять разруша-

ющему действию конвекции сложно, поскольку механические свойства гелей обычно неизвестны, а фазовые диаграммы изучены только для узкого диапазона концентраций и температур в области ВКТС [9]. Кроме того, вязкостные свойства полимерных систем в области фазового расслоения при низких концентрациях определить затруднительно вследствие нестабильности образующихся неравновесных фаз [10, 11].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Для оценки способности гелей противостоять действию конвекции можно использовать подход, основанный на теории конвективного теплообмена [12, 13]. Исходя из граничного значения критерия Грасгофа ($Gr \leq 2000$) и концентрационной зависимости вязкости полимерного раствора, можно оценить величину определяющего геометрического размера или допустимый перепад температур, которые обеспечивают отсутствие в замораживающем слое заметной конвекции. Однако при этом не учитывается изменение вязкости в результате гелеобразования. Для подобных оценок мы предлагаем воспользоваться высокой чувствительностью процессов теплообмена к вязкости теплопредающей среды.

В условиях конвективной теплоотдачи при нагревании или охлаждении жидкости в сосуде в режиме свободного конвективного перемешивания для определения коэффициента теплоотдачи используется уравнение, связывающее критерий Нуссельта Nu (интенсивность теплообмена на границе поток–стенка), критерий Прандтля Pr

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

E-mail: pimenov@mail.ioe.ac.ru (Пименов Владимир Григорьевич).

(физические свойства потока) и критерий Грасгофа Gr (молекулярное трение и подъемная сила в потоке, обусловленная его неизотермичностью)

$$Nu = A(GrPr)^n \quad (1)$$

Здесь $Nu = \alpha l / \lambda$, где α – коэффициент теплоотдачи, l – определяющий геометрический размер (в нашем случае – толщина или ширина замораживаемого слоя), λ – коэффициент теплопроводности жидкости; $A = 0.54$ и $n = 0.25$ для ламинарного режима, реализуемого при замораживании.

Критерий $Gr = gl^3 \rho^2 \beta \Delta t / \mu^2$, где g – ускорение свободного падения, ρ – плотность жидкости, β – ее коэффициент объемного расширения, Δt – разность температур стенки и жидкости (в нашем случае – допустимый перепад температур в слое при замораживании), μ – вязкость жидкости.

Критерий $Pr = c_p \mu / \lambda$, где c_p – теплоемкость жидкости при постоянном давлении. В критерий Pr в неявном виде входит коэффициент температуропроводности жидкости $a = \lambda / (c_p \rho)$. Этот теплофизический параметр, используемый для описания неустановившихся во времени тепловых режимов, обратно пропорционален времени τ достижения заданной температуры в данной точке охлаждаемого или нагреваемого образца, т.е. $a \sim 1/\tau$ [14].

Уравнение теплопередачи при неустановившемся режиме

$$Q = KF\Delta t_{cp}\tau \quad (2)$$

связывает количество передаваемого тепла Q , коэффициент теплопередачи K , поверхность теплопередачи F , среднюю разность температур при теплопередаче Δt_{cp} и время теплопередачи τ [13]. Если из уравнения (1) выразить коэффициент теплоотдачи α (можно принять $K \sim \alpha$) и подставить в выражение (2), то после раскрытия критериев Gr и Pr , замены a на $1/\tau$ и исключения постоянных членов получаем

$$Q \sim \tau^5 / \mu$$

При проведении двух опытов в идентичных условиях (равенство начальных и конечных температур растворов, одинаковая начальная температура охлажденного блока, неизменное положе-

ние термопары, равные объемы растворов и т.д.) будет выполняться соотношение

$$\tau_0^5 / \mu_0 = \tau^5 / \mu \text{ или } (\mu / \mu_0) = (\tau / \tau_0)^5,$$

где τ и τ_0 – время охлаждения до заданной температуры раствора и растворителя соответственно, μ и μ_0 – коэффициенты их вязкости. Таким образом, если, допустим, время охлаждения изменилось в 2 раза, то это обусловлено изменением вязкости в 2^5 или 32 раза. Другими словами, измерение времен охлаждения растворов, в которых может происходить фазовый распад с образованием геля, является очень чувствительным методом для идентификации такого рода процессов. По смыслу отношение μ / μ_0 тождественно относительной вязкости η_{rel} , где в качестве отношения времен истечения раствора и растворителя выступает отношение времен охлаждения в пятой степени, т.е. $(\tau / \tau_0)^5$. Соответственно, значение $(\tau / \tau_0)^5 - 1$ будет тождественно удельной вязкости η_{sp} . Подчеркнем, что в подобного рода измерениях само изменение вязкости не исследуется. Рассматривается только некоторый интегральный параметр, связанный с вязкостью и конвективным перемешиванием в жидкости, который можно назвать “термофизическими вязкостью”.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для экспериментального исследования выбрали классическую систему полистирол–циклогексан. Выбор обусловлен практической значимостью системы и ее широким использованием в качестве модельной. Опыты по замораживанию растворов проводили как в работе [8] в металлической форме объемом 2.5 мл, к внутренней поверхности которой для измерения температуры дна припаивали хромель–алюмелевую термопару, а в центре на расстоянии ~6 мм от дна находилась другая термопара, регистрирующая температуру раствора. В качестве регистратора использовали двухканальный самопишущий потенциометр КСПП4-014. Точно отмеренное количество (2 мл) нагретого до 60°C раствора загружали в подогретую до 60°C форму, включали регистратор и быстро ставили форму на охлажденный до -50°C медный блок; записывали кривую охлаждения. В последовательных опытах с растворами различной концентрации с начальными температурами растворов и охлажденного медного блока поддерживали с погрешнос-

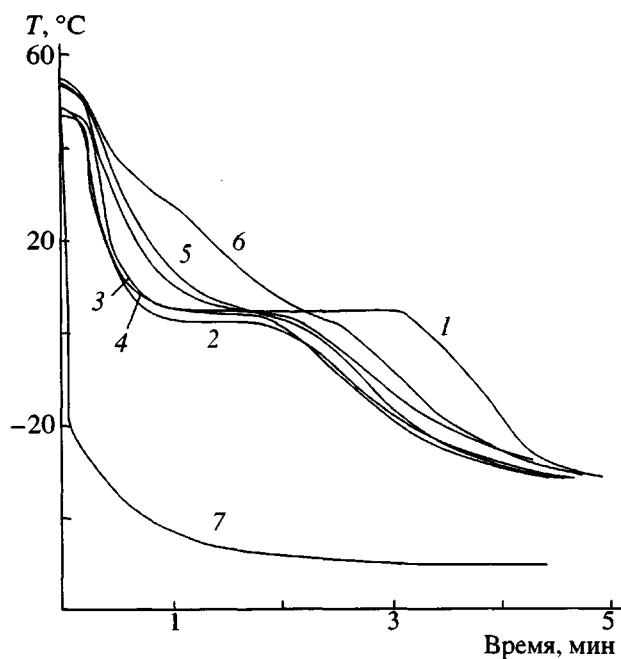


Рис. 1. Термограммы замораживания: 1 – бензол; 2 – циклогексан; 3–6 – растворы полистирола в циклогексане с концентрацией 5.42 (3), 20.1 (4), 30.7 (5) и 58.6 (6); 7 – температура дна формы. Начальная температура блока – 50°C.

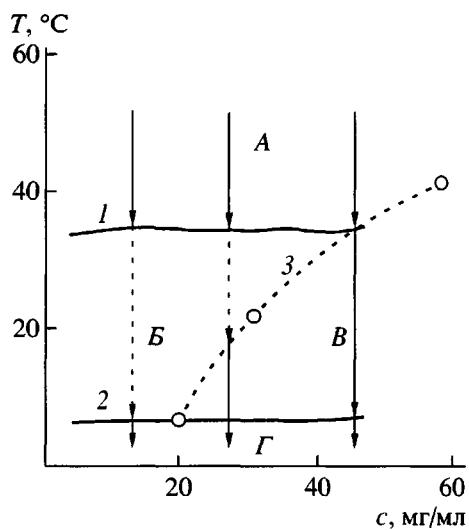


Рис. 2. Фазовая диаграмма и режимы охлаждения/замораживания в системе полистирол–циклогексан. А – область изотропного раствора, Б – область конвективного перемешивания, В – область прочного геля, Г – область застеклованного растворителя/геля. 1 – кривая точек помутнения, 2 – кривая стеклования гелей, 3 – кривая ~30-ти кратного увеличения вязкости раствора вследствие фазового распада. Сплошная стрелка – охлаждение с любой возможной скоростью; штриховая – охлаждение со скоростью, не выше допустимой.

тию не более $\pm 2^\circ\text{C}$. При обработке данных все кривые наносили на один график, совмещая начальную координату.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из термограмм замораживания видно, что циклогексан (рис. 1, кривая 2) легко переохлаждается; его площадка замораживания находится ниже, чем у бензола (рис. 1, кривая 1), хотя температура плавления первого выше (соответственно 6.5 и 5.5°C). Кроме того, он легко стеклуется (нет излома на кривой, наблюдаемого у бензола на третьей минуте охлаждения). Кривая охлаждения разбавленного раствора (рис. 1, кривая 3) практически совпадает с таковой для чистого циклогексана, но с ростом содержания полимера переход к площадке становится более пологим, сама площадка меньше, а температура начинает запаздывать (рис. 1, кривые 4 и 5), т. е. раствор охлаждается медленнее чистого растворителя. Это связано с постепенным исключением из теплопереноса конвективной составляющей. При концентрации раствора 58.6 мг/мл площадка вообще не регистрируется, и раствор вследствие образования прочного геля охлаждается как твердое тело (рис. 1, кривая 6). Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Ранее было установлено, что если растворы имеют низкую концентрацию (до ~ 20 мг/мл), то количество выделяющейся полимерной фазы мало, раствор при охлаждении от точки бинодали вплоть до затвердевания ведет себя как достаточно подвижная жидкость и подвергается интенсивному конвективному перемешиванию. С увеличением концентрации (более 20 мг/мл) раствор при охлаждении начинает превращаться в относительно прочный гель сразу под бинодалью. При этом интенсивность конвективного перемешивания резко снижается. Было замечено, что такой переход сопровождается заметным уменьшением количества газовых пузырьков, выделяющихся при стекловании растворов. Очевидно, они начинают фиксироваться в формирующемся геле. Было предложено использовать этот признак для разграничения фазовой диаграммы на область интенсивного конвективного перемешивания (пузырьки всплывают) и область относительно прочного геля (пузырьки фиксируются). Определение положения границы между этими областями важно, так как качественные пены можно получить только в условиях, исключающих конвективное разрушение

Таблица 1. Времена охлаждения растворов ПС в циклогексане на охлажденном блоке

$T_3, ^\circ\text{C}$	$\tau_0, \text{с}$ ($c = 0$)	$\tau_1, \text{с}$ ($c = 5.42$)	$\tau_2, \text{с}$ ($c = 20.1$)	$\tau_3, \text{с}$ ($c = 30.7$)	$\tau_4, \text{с}$ ($c = 58.6$)
6.8	37.6	46	75.4	85.8	136.2
9.3	32.4	37.8	63.4	73.02	111.2
11.8	29.4	33.6	55.6	65	103.6
14.3	27	30.4	50.4	58.6	96.8
16.8	25	28	45.8	52.6	90.6
19.3	22.8	25.8	41.4	47.6	84.2
21.8	21.6	24	37.4	42.6	77.2
24.3	20	22.4	33.4	39.2	70.6
26.8	18.8	21	30.6	36	62.8
29.3	17.4	19.6	28.4	33.4	54.6
31.8	16.4	18.4	26	30.6	46.2
34.3	15	17.2	24	28	38.4
36.8	14	16.2	22	25.6	32.8
39.3	13	14.8	20.2	23	28

Примечание. Начальная температура раствора 55°C . Начальная температура блока -50°C . T_3 – заданная температура раствора; c – в мг/мл.

Таблица 2. Относительные времена охлаждения растворов ПС в циклогексане до заданной температуры T_3

$T_3, ^\circ\text{C}$	$(\tau_1/\tau_0)^5 - 1$ ($c = 5.42$)	$(\tau_2/\tau_0)^5 - 1$ ($c = 20.1$)	$(\tau_3/\tau_0)^5 - 1$ ($c = 30.7$)	$(\tau_4/\tau_0)^5 - 1$ ($c = 58.6$)
6.8	1.74	31.43	60.84	622.66
9.3	1.16	27.69	57.86	475.21
11.8	0.95	23.19	51.82	542.33
14.3	0.81	21.66	47.16	591.32
16.8	0.76	19.64	40.23	624.09
19.3	0.86	18.74	38.66	685.89
21.8	0.69	14.56	28.84	582.20
24.3	0.76	11.99	27.92	547.12
26.8	0.74	10.42	24.75	414.92
29.3	0.81	10.58	25.06	303.24
31.8	0.78	9.01	21.61	176.42
34.3	0.98	9.49	21.66	108.95
36.8	1.07	8.58	19.44	69.59
39.3	0.91	8.06	16.33	45.35

формирующими гелей. В сочетании с кривыми замораживания “метод пузырьков” позволяет оценить возрастание вязкости раствора, происходящее из-за фазового распада. Учитывая, что полная фиксация пузырьков в геле наблюдается при охлаждении раствора с концентрацией полимера ~ 20 мг/мл, можно предположить, что она обусловлена повышением вязкости в ~ 30 раз (табл. 2). Из данных табл. 2 следует, что такое увеличение вязкости при охлаждении происходит при 6.8°C при концентрации раствора $c = 20.1$ мг/мл, 21.8°C при $c = 30.7$ мг/мл и $\sim 41^\circ\text{C}$ при $c = 58.6$ мг/мл. Кривую, проходящую через эти точки (рис. 2), мы предлагаем выбрать в качестве границы между “конвективной” и “теплопроводной” областями фазовой диаграммы. При концентрации полимера более 45 мг/мл раствор можно охлаждать с любой возможной скоростью. В диапазоне концентраций ~ 20 –45 мг/мл режим охлаждения имеет ограничения: до достижения граничной линии 3 перепад

температур в слое или определяющий размер не должны превышать допустимого значения, определяемого критерием Грасгофа; ниже скорость охлаждения может быть любой. При концентрации раствора менее ~ 20 мг/мл режим охлаждения строго определяется критерием Грасгофа во всем температурном диапазоне от ВКТС до температуры затвердевания раствора. Обоснованность выбора линии кратного повышения вязкости в ~ 30 раз в качестве пограничной можно проиллюстрировать следующим образом. По нашим оценкам диаметр выделяющихся пузырьков воздуха не превышает 0.05–0.1 мм. При толщине замораживаемого слоя ~ 6 мм и времени замораживания ~ 80 с скорость всплытия будет не более ~ 6 мм/80 с ~ 4.5 мм/мин. В соответствии с законом Стокса при такой скорости всплытия вязкость среды должна вырасти до 0.0141–0.0565 Па с, т.е. должна увеличиться в 11.2–44.8 раз (в среднем – в ~ 30 раз).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young A.T., Moreno D.K., Marsters R.G. // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 20. № 4. P. 1094.
2. Young A.T. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4. № 3. P. 1128.
3. Young A.T. // J. Cell. Plastics. 1987. V. 23. № 1. P. 55.
4. Aubert J.H., Clough R.L. // Polymer. 1985. V. 26. № 12. P. 2047.
5. Aubert J.H., Sylwester A., Rand P. // Polym. Prepr. 1989. V. 30. № 1. P. 447.
6. Aubert J.H. // Polym. Prepr. 1987. V. 28. № 1. P. 147.
7. Aubert J.H. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 5. P. 1446.
8. Сахаров А.М., Пименов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1729.
9. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
10. Tager A.A., Древаль В.Е., Хабарова К.Г. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 9. С. 1593.
11. Debye P., Chu B., Woermann D. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 1. P. 249.
12. Джалаурия И. Естественная конвекция. Тепло- и массообмен. М.: Мир, 1983.
13. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Госхимиздат, 1960.
14. Осипова В.А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М.: Энергия, 1969.

**Freezing Thermograms
as a Method for Studying Thermally Stimulated Phase Separation
in Polymer Solutions**

V. G. Pimenov and A. M. Sakharov

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

Abstract—A method for determining the temperature dependence of the viscosity of a polymer solution in the region of its unmixing to amorphous phases is proposed.

Сдано в набор 22.07.2002 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Подписано к печати 23.09.2002 г.

Усл. кр.-отт. 7.7 тыс.

Тираж 315 экз.

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Уч.-изд. л. 23.8

Бум. л. 12.0

Зак. 6674

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российской академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6