

УДК 536.223

UDC 536.223

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИСТИРОЛА

THERMAL CONDUCTIVITY AND DENSITY OF POLYMER SOLUTIONS DEPENDING ON TEMPERATURE AND POLYSTYRENE CONCENTRATION

А. Неъматов,

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни;

А. С. Назруллозода,

кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой экспериментальной физики Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни;

А. Г. Мирзомаматов,

кандидат технических наук, доцент кафедры общей физики Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни

A. Nematov,

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of General Physics, Tajik State Pedagogical University named after Sadriddin Aini;

A. Nazrullozoda,

Candidate of Technical sciences, associate professor, Head of the Department of Experimental Physics, Tajik State Pedagogical University named after Sadriddin Aini;

A. Mirzomamadov,

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of General Physics, Tajik State Pedagogical University named after Sadriddin Aini

Поступила в редакцию 04.03.2024.

Received on 04.03.2024.

Приведены результаты измерения теплопроводности и плотности полимерных растворов в условиях варьирования температуры, давления. На основании эмпирических данных, представленных графически, выявлена специфика кинетики явления теплопередачи в полимерных растворах на примере полистирола в бензоле, реализуемая в том, что теплопроводность увеличивается с давлением и падает с ростом температуры, обнаруживая при этом слабое отклонение от линейной зависимости.

Ключевые слова: теплопроводность полимерных растворов, плотность полимерных растворов, полистирол, бензол.

The results of measuring the thermal conductivity and density of polymer solutions under varying temperature and pressure conditions are presented. Based on empirical data presented graphically, the specificity of the kinetics of the phenomenon of heat transfer in polymer solutions is revealed using the example of polystyrene in benzene, which is realized in the fact that thermal conductivity increases with compression and decreases with increasing temperature, while revealing a slight deviation from the linear dependence.

Keywords: thermal conductivity of polymer solutions, density of polymer solutions, polystyrene, benzene.

Введение. Обоснование выбора проблематики. Выбор привлеченных к исследованию органических сред связан с их широким применением в технике, биотехнологических процессах, включая медицину, парфюмерию, в промышленности в качестве хладо-, теплоносителей, в виде приса-

док к горюче-смазочным материалам и пр. Бензол, к примеру, широко применяется при синтезе органических соединений, красителей, пестицидов, фармацевтических препаратов, растворителей красок, лаков. Дихлорэтан – один из ингредиентов в производстве винилхлорида, тионолов, три-

хлорэтана, растворителя красок, лаков, клеев. Ксилол используют в качестве растворителя лакокрасочных материалов, для получения фталевых, толуоловых кислот, высокооктановой добавки к авиационным бензинам. Бромформ известен как растворитель восков, жиров, также широко применяется в медицине.

Перечисленные активные органические жидкости могут эффективно взаимодействовать с полимерным материалом, в частности с полистиролом, в результате чего формируется полимерный раствор с определенной степенью концентрации макромолекул в среде. При этом само присутствие молекул в определенной степени влияет на физические свойства используемых жидкостей вообще и, в частности, на их свойства аккумуляирования и передачи тепла [2; 3].

Свойства сред на основе органических растворов, данные эксперимента, обсуждение. Основные физико-химические характеристики упомянутых выше органических растворителей приведены в таблице 1 исходя из табулированных данных о составе, молярной массе, температуре и иных параметрах фазовых переходов, диэлектрических свойствах [2; 3].

При исследовании свойств теплопередачи растворов полимеров, включая условия повышенных температур/давлений, была привлечена экспериментальная установка, функционирующая по методу цилиндрического бикалориметра упорядоченного теплового режима.

По ходу эксперимента рассмотрена и выявлена кинетика свойств растворов полистирола в органических средах на примере бензола, ксилола, бромформа, дихлорэтана с концентрациями 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 г/дл, отвечающими широкому диапазону изменения молярных масс жидкой фазы. Исследование проведено, как отмечалось выше, ввиду скудности объема достоверной информации по рассматриваемой проблематике в доступных литературных источниках [1]. В этой связи для выяснения закономерностей передачи тепла разбавленными, а также умеренно концентрированными растворами полистирола была исследована кинетика свойств теплопередачи для широкого ряда значений коэффициента теплопроводности для диапазона значений молекулярной массы порядка $6,6 \cdot 10^4 - 1500 \cdot 10^4$ (бензол, дихлорэтан, ксилол, бромформ) при уровне массовой концентрации 0,2–1,0 г/дл. Иные параметры эксперимента отвечают диапазонам температур и давления порядка (273–700) К и $(0,98 \cdot 10^5 - 490 \cdot 10^5)$ Па соответственно [7–10].

Результаты зависимости коэффициента теплопроводности в функции температуры для раствора полистирола ($M = 2,3 \cdot 10^6$) в бензоле при давлении – 0,098; 4,9; 9,8; 19,6; 29,4; 39,2; и 49,0 МПа в условиях варьирования концентрации представлены на рисунках 1–3.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики растворителей.

Растворитель	Химическая формула	Молярная масса $\mu, 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$	Температура плавления $T_{пл}, \text{К}$
Бензол	C_6H_6	78,11	278,68
Дихлорэтан	CH_3CHCL_2	98,96	176,45
Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,17	247,8
Бромформ	$CHBr_3$	252,73	281,65

Растворитель	Температура кипения $T_{кип}, \text{К}$	Критическая температура $T_{кр}, \text{К}$	Критическое давление $P_{кр}, 10^5 \text{ Па}$	Диэлектрическая проницаемость ϵ
Бензол	353,22	553,0	48,6	2,275
Дихлорэтан	330,50	522	50	10,86
Ксилол	417,55	632	36	2,226
Бромформ	423,65	–	–	4,49

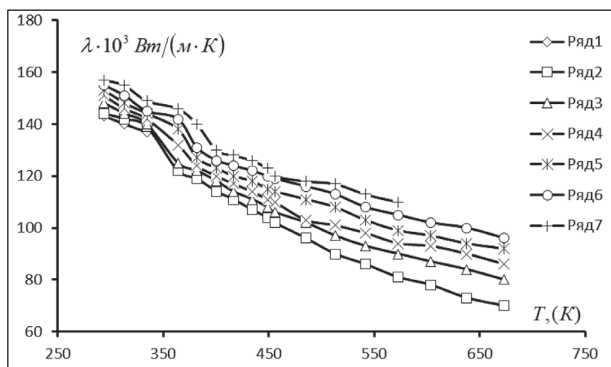


Рисунок 1 – Теплопроводность раствора полистирола в бензоле для концентрации 0,2 г/дл в функции температуры при давлении $P, 10^5 \text{ Па}$: 0,98 – 1; 49 – 2; 98 – 3; 196 – 4; 294 – 5; 392 – 6; 490 – 7

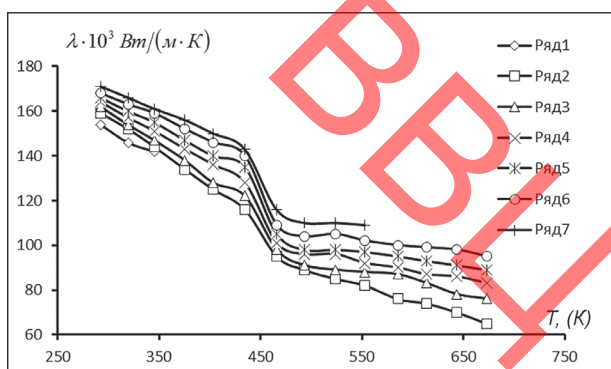


Рисунок 2 – Теплопроводность раствора полистирола в бензоле для концентрации 0,4 г/дл при давлении $P, 10^5 \text{ Па}$: 0,98 – 1; 49 – 2; 398 – 3; 196 – 4; 294 – 5; 392 – 6; 490 – 7

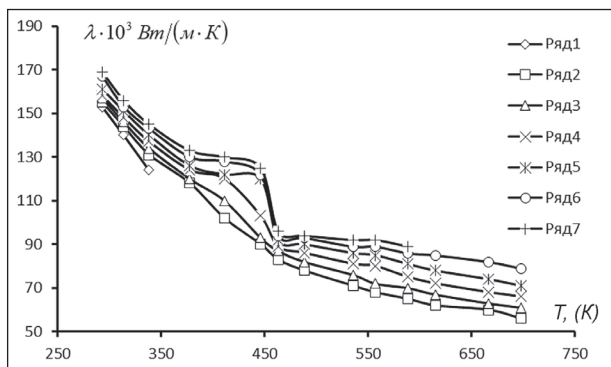


Рисунок 3 – Теплопроводность раствора полистирола в бензоле для концентрации 0,6 г/дл в функции температуры при давлении $P, 10^5 \text{ Па}$: 0,98 – 1; 49 – 2; 98 – 3; 196 – 4; 294 – 5; 392 – 6; 490 – 7

Следуя данным рассматриваемого эксперимента, которые коррелируют с известными представлениями [1], количество макромолекул полимера в среде существенно воздей-

ствует на передачу тепла до уровня их концентрации порядка 0,4–0,5 г/дл. Последующее приращение количества полимерной субстанции воздействует на теплообмен в объеме среды не столь значительно, возможно, ввиду подавления составляющей за счет конвекции.

Характер зависимости объемной плотности раствора в функции массовой доли полимера, приведенной к единице объема, выявленный для термодинамических нормальных условий (атмосферное давление, комнатная температура) на лабораторном комплексе [10], отображает на фоне общего увеличения приличный уровень нелинейной зависимости. Это, в частности, свидетельствует о некой переорганизации структуры цепочек молекул полистирола в растворе, их компаундировании, гомогенизации по объему. Так, следуя данным рисунков 4 и 5, плотность растворов претерпевает качественную реорганизацию при уровнях исходного соотношения реагентов 0,2 и 0,6 г/дл [5; 6].

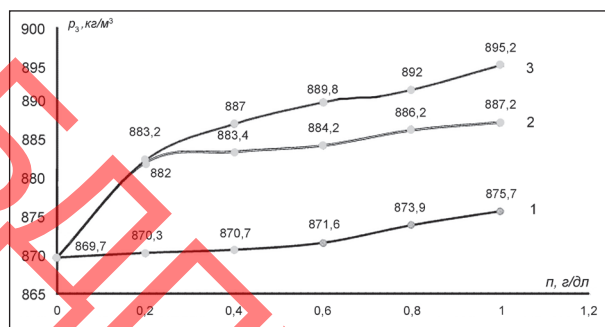


Рисунок 4 – Плотность раствора полистирола в бензоле в функции массовой доли полимера на единицу объема среды, при длительности растворения, сутки: 15 (1), 30 (2), 35 (3), термодинамические условия измерения – нормальные

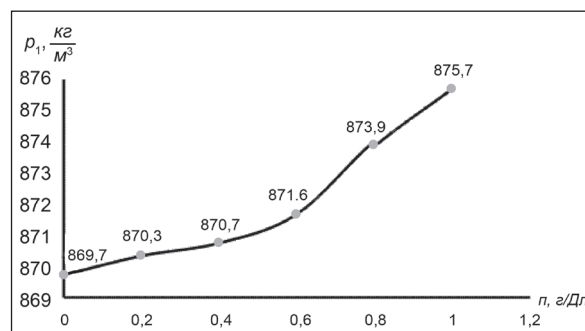


Рисунок 5 – Плотность раствора полистирола в бензоле в функции массовой доли полимера на единицу объема среды, давление – атмосферное, температура – комнатная

Плотность раствора полистирола в функции его массовой доли в жидкой фазе отображена на рисунках 4, 5, где, по сути, представлена кинетика реорганизации жидкой фазы на основе этого полимера по мере варьирования длительности самого процесса гомогенизации изначально двух различных фаз – жидкой и твердой – в единую. Следуя данным рисунка 4, режим трансформирования системы в течение 15 суток отвечает только частичному внедрению молекул полимера в окружающую среду бензола. Тем не менее даже при подобной консистенции жидкой фазы ее характеристики в укрупненном масштабе отображения выявляют более сложную зависимость, чем по ходу однородного возрастания плотности в шкале исходного соотношения твердой и жидкой фаз.

Более полное проникновение полимера в формирующийся раствор в режиме экспозиции второго и последующих по длительности процессов указывает на нетривиальность механизма фазового превращения в системе полистирол-бензол, когда взаимодействие молекул изначально жидкой и твердой фаз реализуется не с одинаковой интенсивностью в диапазоне отношений по их количеству вплоть до уровня порядка 1 г/дл.

Можно заключить, что увеличение концентрации рассматриваемого полимера в среде растворителя-бензола реализуется не вполне однозначно по отклику системы на кинетику ее плотности. В ряде случаев плотность раствора прирастает почти линейно, но для некоторых исходных соотношений твердой и жидкой фаз плотность как мера гомогенизации раствора прирастает в шкале концентрации существенно нелинейно, например по некоему квазипараболическому закону. Действительно, при уровне содержания полимера порядка 0,2 г/дл плотность

жидкой фазы возрастает на ~1,2 %, а при трехкратном увеличении, то есть до 0,6 г/дл, – только приблизительно на 2 %. Добавление еще полимера с общим соотношением около 1,0 г/дл увеличивает плотность только на ~2,2 %. Можно утверждать, что подобная кинетика плотности раствора как единой системы взаимодействующих молекул жидкой основы и полимера регламентируется самим процессом растворения исходного полимера, когда, например, при добавке 1,0 г/дл полистирола, объем системы бензол-полистирол уменьшается, приводя к росту плотности. Явление отвечает компаундированию макроскопических молекул полимера, среди молекул бензола с проникновением одной среды в другую при уменьшении общего объема, что имеет место, например, при перемешивании этилового спирта с водой.

Выводы. Выявлено, что теплопроводность полимерных растворов на примере системы полистирол-бензол увеличивается при повышении давления, а воздействие тепла при росте температуры уменьшает свойства передачи тепла с незначительным отклонением от линейной зависимости. Установлено, что подобная кинетика теплопередачи вполне отвечает свойствам жидких сред, в которых для переноса тепла определяющую роль играет межмолекулярное взаимодействие. Выявленная область сингулярного поведения теплопроводности раствора полимера в функции температуры, которая с ростом давления смещается в сторону более высоких температур, может быть отнесена к неким структурным превращениям молекулярной подсистемы, притом что, как установлено, само воздействие концентрации макромолекул в диапазоне 0,2–1,0 г/дл на величину теплопроводности растворов является не столь значительным, составляя порядок 5 ÷ 6 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будтов, В. Я. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах / В. Я. Будтов, В. В. Консетов. – Л. : Химия, 1983. – 256 с.
2. Практикум по высокомолекулярным соединениям / В. А. Кабанова. – М. : Химия, 1985. – 224 с.
3. Гиллит, Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров / Дж. Гиллит. – М. : Мир, 1988. – 435 с.
4. Ахундов, Т. С. Теплопроводность ароматических углеводородов в зависимости от температуры и давления / Т. С. Ахундов, Н. Э. Гасанова // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1963. – № II. – С. 67–69.

REFERENCES

1. Budtov, V. Ya. Tepломассоперенос v polimerizacionnyh processah / V. Ya. Budtov, V. V. Konsetov. – L. : Himiya, 1983. – 256 s.
2. Praktikum po vysokomolekulyarnym soedineniyam / V. A. Kabanova. – M. : Himiya, 1985. – 224 s.
3. Gillit, Dzh. Fotofizika i fotohimiya polimerov / Dzh. Gillit. – M. : Mir, 1988. – 435 s.
4. Ahundov, T. S. Teploprovodnost' aromaticeskikh uglevodorodov v zavisimosti ot temperatury i davleniya / T. S. Ahundov, N. E. Gasanova // Izv. vuzov. Neft' i gaz. – 1963. – № II. – S. 67–69.

5. Влияние массовой доли полистирола на теплопроводность жидкого бензола при различных температурах и давлениях / Х. Маджидов [и др.] // ДАН ТАЖ.ССР. – 1987. – Т. 30. – № 9. – С. 565–567.
6. Маджидов, Х. Теплофизические свойства растворителей и растворов полистирола в широком интервале температур и давлений / Х. Маджидов, А. Неъматов // Тез. докладов межд. школы-семинара. Реофизика и теплофизика неравновесных систем. – Минск, 1991. – С. 54–157.
7. Маджидов, Х. Расчет теплопроводности полимерных растворов при различных температурах и давлениях / Х. Маджидов, А. Неъматов, С. Зубайдов // Тез. докладов научно-практической конференции по теплофизическим свойствам жидкостей и газов: сб. – Душанбе, 1993. – С. 33.
8. Неъматов, А. Влияние массовой доли полистирола на теплопроводность растворителей при различных температурах и давлениях / А. Неъматов, Х. Маджидов, С. Зубайдов // Тез. докладов научно-практической конференции по теплофизическим свойствам жидкостей и газов: сб. – Душанбе, 1993. – С. 59.
9. Неъматов, А. Теплопроводность полимерных растворов в зависимости от молекулярной массы полистирола / А. Неъматов, Х. Маджидов, С. Зубайдов // Тез. докладов научно-практической конференции по теплофизическим свойствам жидкостей и газов: сб. – Душанбе, 1993. – С. 63.
10. Плотность системы (полистирола и бензола) в зависимости от времени растворимости и концентрации полистирола / М. М. Сафаров [и др.] // Вестник Таджикского национального университета, Серия естественных наук. – Душанбе, Сино. – 2016, 1/3 (216) – С. 73–77.
5. Vliyanie massovoj doli polistirola na teploprovodnost' zhidkogo benzola pri razlichnyh temperaturah i davleniyah / H. Madzhidov [i dr.] // DAN TAZh.SSR. – 1987. – T. 30. – № 9. – S. 565–567.
6. Madzhidov, H. Teplofizicheskie svojstva rastvoritelej i rastvorov polistirola v shirokom intervale temperatur i davlenij / H. Madzhidov, A. Nematov // Tez. dokladov mezhd. shkoly-seminara. Reofizika i teplofizika neravnovesnyh sistem. – Minsk, 1991. – S. 54–157.
7. Madzhidov, H. Raschyot teploprovodnosti polimernyh rastvorov pri razlichnyh temperaturah i davleniyah / H. Madzhidov, A. Nematov, S. Zubajdov // Tez. dokladov nauchno-prakticheskoy konferencii po teplofizicheskim svojstvam zhidkostej i gazov: sb. – Dushanbe, 1993. – S. 33.
8. Nematov, A. Vliyanie massovoj doli polistirola na teploprovodnost' rastvoritelej pri razlichnyh temperaturah i davleniyah / A. Nematov, H. Madzhidov, S. Zubajdov // Tez. dokladov. nauchno-prakticheskoy konferencii po teplofizicheskim svojstvam zhidkostej i gazov: sb. – Dushanbe, 1993. – S. 59.
9. Nematov, A. Teploprovodnost' polimernyh rastvorov v zavisimosti ot molekulyarnoj massy polistirola / A. Nematov, H. Madzhidov, S. Zubajdov // Tez. dokladov nauchno-prakticheskoy konferencii po teplofizicheskim svojstvam zhidkostej i gazov: sb. – Dushanbe, 1993. – S. 63.
10. Plotnost' sistemy (polistirola i benzola) v zavisimosti ot vremeni rastvorimosti i koncentracii polistirola / M. M. Safarov [i dr.] // Vestnik Tadzhijskogo nacional'nogo universiteta, Seriya estestvennyh nauk. – Dushanbe. Sino. – 2016, 1/3 (216). – S. 73–77.