

УДК 541.64:532.73

ПЕРЕГРЕВ И СПОНТАННОЕ ВСКИПАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

© 1995 г. П. В. Скрипов, С. Э. Пучинских

Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Поступила в редакцию 10.02.94 г.

Рассмотрено явление спонтанного вскипания применительно к полимерным жидкостям. Для этого использован метод импульсного нагрева проволоочного зонда. Характерное время нагрева t_* ~ $10 - 10^3$ мкс. Приведены результаты измерений температуры спонтанного вскипания T_* систем полимер-растворитель во всей области составов. Проанализированы данные других авторов, полученные различными методами. Массив данных $[T_*(c)/T_*(c=0)](c)$, где c – массовая доля полимера, группируется вблизи одной существенно неаддитивной кривой. Обсуждаются особенности отклика полимерной системы на импульсный нагрев, заключающиеся в появлении в определенной области составов зависимости T_* от t_* и от исходной температуры. Предложен подход к интерпретации результатов в области $c \rightarrow 1$.

При нагревании полимерного раствора релаксация системы наряду с изменением конформации, расслаиванием, терморазложением может включать фазовый переход жидкость-пар. Для решения прикладных задач традиционным объектом изучения является процесс квазиравновесного кипения [1, 2]. Характеристики такого процесса зависят от ряда трудно учитываемых факторов – качества обработки и материала теплоотдающей поверхности, содержания нерастворимых примесей и т.д. Нас будет интересовать физически более определенный вид кипения, однозначно определяемый свойствами вещества – спонтанное парообразование, задающее в координатах давление p – температура T высокотемпературную границу устойчивости конденсированной фазы для фиксированной частоты нуклеации. Это явление хорошо изучено на простых жидкостях [3, 4], а в последние годы присущие ему признаки наблюдались и в опытах по нагреву полимерных систем [5 - 12].

Интересно проследить тенденции изменения условий проявления спонтанного механизма вскипания при повышении концентрации полимерного компонента¹ в растворе и при возрастании ММ в ряду полимергомологов. Этот вопрос имеет и практическую значимость в связи с проблемами удаления летучих продуктов из расплава полимера [2], пенообразования, процессов закалки [11]. Симптоматично обращение к изучению достижимого перегрева полимерных растворов и связанного с ним спонтанного вскипания таких известных реологов, как Мидлман [5] и Хан [7].

Констатируя нарастание интереса к явлению спонтанного вскипания полимерных жидкостей и к выяснению применительно к ним возможностей теории гомогенной нуклеации, отметим, что нередко результаты, полученные разными авторами, несут отпечаток экспериментальной методики и допускают неоднозначную трактовку. В настоящей работе проанализирован накопленный материал по спонтанному вскипанию полимерных растворов, включая новые результаты, и предложен подход к его интерпретации.

Достижимый перегрев и спонтанное вскипание жидкостей. Перегрев жидкости, как частный случай метастабильного состояния вещества, наблюдается при переходе через линию равновесия жидкость-пар $T = T_s(p)$. Некоторый перегрев жидкости $\Delta T = T - T_s$, предшествующий ее вскипанию, является скорее правилом, чем исключением. Но высоких значений ΔT , запускающих механизм спонтанного парообразования, удается достичь лишь при достаточно малом значении произведения Vt , где V – объем перегретой фазы, t – время жизни перегретого состояния. Это связано с проявлением иницирующего действия разного рода факторов, в том числе и неустраняемых в условиях опыта [4]. Практика работы с перегретыми жидкостями позволяет оценить требуемый уровень

$$Vt \leq 1 \text{ мм}^3 \text{ с.} \quad (1)$$

Спонтанному механизму свойственно резкое увеличение частоты появления жизнеспособных пузырьков $J = (Vt)^{-1}$ в узком температурном интервале. Например, возрастание ΔT гексана при атмосферном давлении от 111 до 115 К сопровождается увеличением J на 10 порядков [3, 4]. Почти

¹ Термин “полимерный компонент” будем относить и к олигомерам с $M \sim 10^2 - 10^3$.

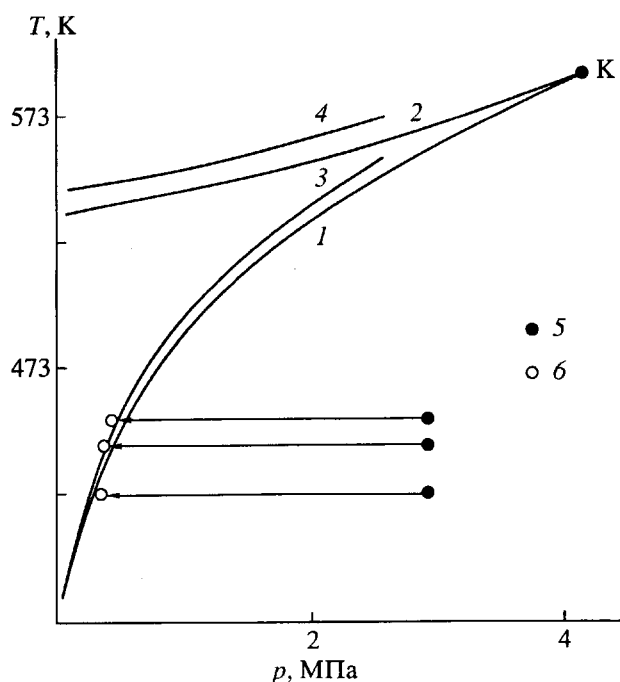


Рис. 1. Фазовая диаграмма раствора ПС ($M = 3.25 \times 10^5$, 50 мас. %) в толуоле. Графики $T_s(p)$ (1) и $T_*(p)$ (2) относятся к толуолу; 3 и 4 – к его растворам. К – критическая точка толуола. Точки 5 и 6 – начальное (p_0, T_0) и конечное (p_*, T_0) состояния раствора в опытах [7].

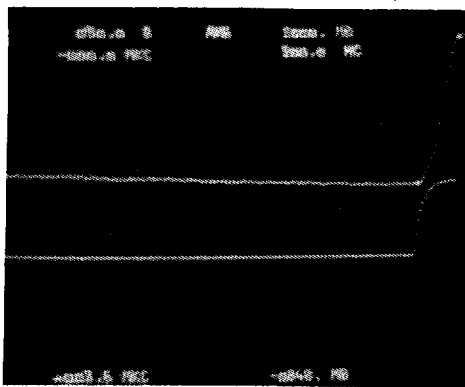


Рис. 2. Осциллограмма процесса разогрева зонда, погруженного в Лапрол-5003. На верхнем луче записан сигнал, указывающий на спонтанное вскипание на фоне плавного разогрева. Нижний луч содержит температурную метку. Момент перепада напряжения отвечает температуре зонда 987 К.

пороговый по температуре характер спонтанного вскипания и высокая скорость роста пузырьков обеспечивают известную определенность в решении момента начала фазового перехода

(прямое наблюдение или регистрация косвенного признака). Соответствующая температура T_* получила название температуры достижимого перегрева. Экспериментальные данные по достижимому перегреву простых жидкостей и их растворов на удивление хорошо согласуются с расчетом, основанным на теории гомогенной нуклеации при записи работы образования критического пузырька в термодинамическом приближении [3, 4]. Протяженность области перегретых состояний растет от $\Delta T \sim 100 - 150$ К для стандартных растворителей до $\Delta T \sim 500 - 600$ К для газонасыщенных олигомеров [10]. В качестве примера на рис. 1 приведена фазовая диаграмма раствора ПС в толуоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные методики и результаты

Постановка опытов по контролируемому перегреву вещества предусматривает определение температуры (или давления, в зависимости от способа захода в метастабильную область) в реальном масштабе времени. Неравенство (1) ориентирует на сокращение объема системы и времени создания перегрева. Полимерные растворы не относятся к разряду “хорошо перегреваемых” систем. Эти обстоятельства накладывают довольно жесткие ограничения на выбор экспериментальной методики.

Температуру достижимого перегрева T_* полимерных систем определяли с помощью методик, отработанных ранее на простых жидкостях [3, 13]. Это – метод всплывающей в фоновой жидкости с заданным градиентом температуры капли исследуемого вещества с визуальной фиксацией момента (температуры) вскипания капли (ВК), метод изотермического сброса давления (СД) с фиксацией оптическим методом момента (давления) интенсивного парообразования и метод импульсного нагрева проволочного зонда (ИН) с фиксацией T_* по моменту появления характерного отклика (сигнала вскипания, рис. 2) на зависимости температуры зонда от времени. Полученные для систем полимер–растворитель результаты представлены на рис. 3. Для удобства сопоставления значения T_* приведены к значению $T_*^0 = T_*(c = 0)$, где c – массовая доля полимерного компонента.

Рассмотрим кратко применявшиеся методы.

Методом ВК изучали системы ПС–циклогексан, $c \sim 0 - 0.3$, интервал ММ от мономера до 1×10^5 [5] и ПС–бензол, $c \sim 0 - 0.6$, интервал ММ от $\sim 17.5 \times 10^3$ до 2×10^7 [6]. Давление атмосферное. Объем капли изменялся в пределах 0.1 - 1.0 мкл. Обычный для метода ВК уровень значений Vt составлял 0.1 - 1 мм³ с. Надежность установок

проверяли в опытах с чистыми растворителями. Температура вскипания капелек циклогексана и бензола совпадала в пределах экспериментальной погрешности с известными значениями T_* этих веществ. В опытах с растворами выявили тенденцию к нарастанию величины T_* при добавлении полимерного компонента с $M \leq 1 \times 10^5$.

Методом СД изучали кинетику вскипания раствора толуол-ПС [7], $c \sim 0.4 - 0.6$, $M = 2.2 \times 10^5$. Температура опытов 150 - 180°C. Раствор термостатировали под давлением гелия в ячейке объемом $V \sim 2 \text{ см}^3$. Продолжительность снижения давления гелия от исходного значения $p_0 = 2.9 \text{ МПа}$ до атмосферного давления составляла 0.5 с. Давление p_* , отвечающее моменту вскипания, определяли путем сопоставления кривых $p(t)$ и $I(t)$, где I – интенсивность рассеянного света, t – время. Признаком вскипания служило появление характерного возмущения на кривой $I(t)$.

Применимость методов ВК и СД, по сути квазистатических, ограничена областью относительно невысоких температур, что связано с необходимостью термостатирования измерительной ячейки при $T \sim T_*$. Известные сложности возникают с подбором фоновой жидкости и передающего давление газа. В этом плане более удачным является метод ИН [14]. Он позволяет ставить опыты в широкой области изменения переменных (p , c , J), избежать термостатирования, включить в объекты изучения газонасыщенные расплавы полимеров.

Основным элементом измерительной схемы является проволочный зонд, диаметром 20 мкм, нагреваемый импульсами напряжения. Идея метода основана на чувствительности скорости разогрева зонда к изменению условий теплопереноса в исследуемую среду. Это обусловлено достаточно большим отношением площади поверхности зонда к его объему. В опыте отслеживается изменение температуры зонда в процессе разогрева. За температуру достижимого перегрева жидкости принимается температура поверхности зонда в момент нарушения сплошности контакта зонда с жидкостью. Этот момент отмечается характерными особенностями на осциллограмме (рис. 2) и на синхронной фотографии зонда [14, 15]. Нагревается только пристеночный слой жидкости толщиной $\sqrt{at_*} \sim 1 - 10 \text{ мкм}$, где a – коэффициент температуропроводности жидкости, t_* – продолжительность нагрева от исходной температуры T_0 до температуры T_* . Освоенный в опытах интервал значений t_* составляет 10 - 1000 мкс.

Время релаксации пристеночного слоя после вскипания имеет порядок величины 0.1 с. Практические приложения метода для полимерных и отверждающихся систем описаны в работах [12, 15].

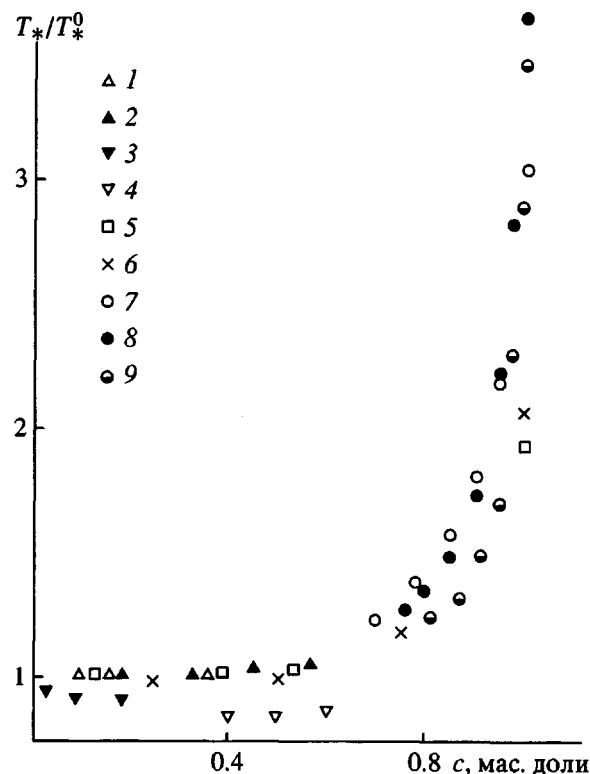


Рис. 3. Температура достижимого перегрева систем полимер-растворитель, приведенная к температуре достижимого перегрева растворителя, при различном содержании полимерного компонента. 1: ПС-циклогексан [5], T_*^0 (0.1 МПа) = 493 К. 2, 3: ПС-бензол [6], $M = 17.5 \times 10^3$ (2) и 6×10^5 (3), 499 К, 0.1 МПа. 4: ПС-толуол, 536 К, 0.3 МПа [7]. 5: наши данные; 6: СКИ-гептан [9], 492 К, 0.1 МПа; 7: лапрол-503- CO_2 , 277 К, 1.0 МПа [12]; 8: лапрол-5003- CO_2 , 277 К, 1.0 МПа; 9: СКТ- CO_2 , 274 К, 0.2 МПа.

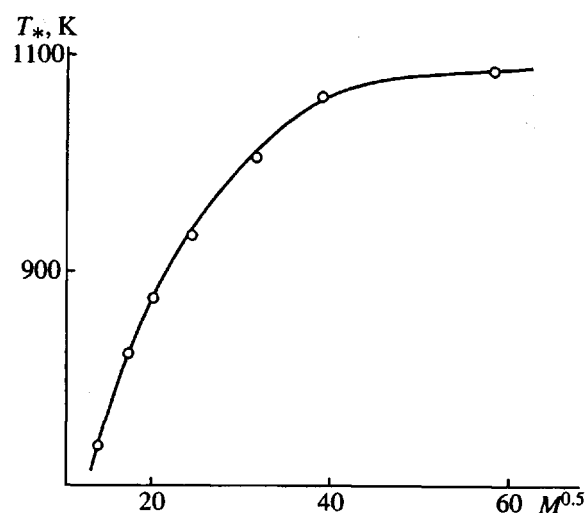


Рис. 4. Температура T_* ПЭГ различной ММ. $p = 0.5 \text{ МПа}$, $t_* = 100 \text{ мкс}$.

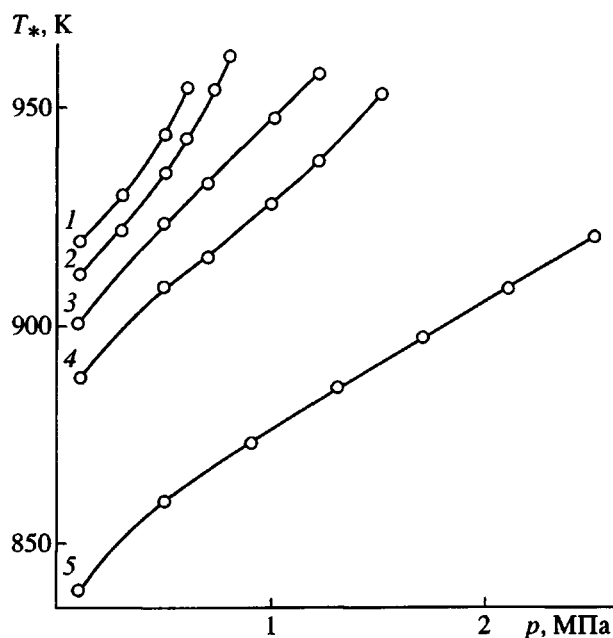


Рис. 5. Температура достижимого перегрева ПЭГ-600 при различных давлениях и длительностях греющего импульса. t_* = 35 (1), 120 (2), 450 (3) и 1250 мкс (4). 5 – зависимость $T_*(p)$; t_* = 35 мкс) для 1%-ного раствора воды в ПЭГ-600.

Конструкции измерительных ячеек приведены в работах [15, 16].

Материалы

Опыты поставлены со следующими веществами: гомологический ряд ПЭГ (производство "MERCK-Schuchardt"); ПС, $M_w = 3.25 \times 10^5$ и 3.33×10^6 , $M_w/M_n = 1.06$, метод светорассеяния, (синтезирован в Уральском государственном университете); лапрол-5003, ТУ 6-05-1513-75 (производство ПО "Нижекамскнефтехим") – трехфункциональный полиоксипропиленгликоль с концевыми группами ОН, $M = 5000$. Диметилсилоксановый каучук СКТ, $M_w = 5.62 \times 10^5$ (предоставлен Институтом органической химии УрО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При обсуждении результатов опытов обратим внимание на особенности вскипания полимерных растворов в различных областях составов. Массив данных, приведенных на рис. 3, группируется вблизи одной характерной кривой, включающей плато и относительно крутой участок. Например, изменение T_* системы ПС–бензол в интервале $0 \leq c \leq 0.6$ составляет ~5% от изменения T_* во всей области составов. Некоторое расслоение данных

при $c \rightarrow 1$ связано с различиями в свойствах полимеров и температурах приведения. Выпадающие из общего ряда результаты (рис. 3, точки 3, 4) будут обсуждены ниже. Существенная неаддитивность кривой $T_*(c)$ связана, видимо, с большим отличием термодинамических свойств компонентов. Ее характер сходен с зависимостью давления насыщенных паров $[1/p_s(c)]$ полимерного раствора. Подобное изменение $T_*(c)$ и $p_s(c)$ свойственно и низкомолекулярным системам, составленным из компонентов с различной летучестью [13, 17].

Опыты с концентрированными растворами полимеров показали, что при $c \rightarrow 1$ сигнал о вскипании сохраняет характерные черты, присущие отклику системы на процесс спонтанного парообразования. С некоторой концентрацией полимера на величине T_* начинают сказываться его индивидуальные свойства, в частности величина ММ в ряду полимергомологов (рис. 3, точки 7, 8). Зависимость T_* от ММ для наиболее изученного ряда ПЭГ имеет типичный вид с выходом на насыщение при $M = 3 \times 10^3$. Крутой участок этой зависимости показан на рис. 4. Характер кривых $T_*(c)$ и $T_*(M)$ свидетельствует о высокой чувствительности T_* полимера к содержанию низкомолекулярной примеси. К примеру, добавление в ПЭГ-600 1 мас. % воды снижает T_* на 80 К (рис. 5). Это обстоятельство надо иметь в виду при обсуждении данных по T_* для таких гигроскопичных веществ, как ПЭГ и лапролы. Проведенное исследование показало, что процесс контролируемая по T_* отгонка летучих примесей – измерение $T_*(p)$ должен быть неразрывен.

Необычным для традиционных опытов с полимерами выглядит уровень температур T_* на рис. 4, существенно превышающий характерное для ПЭГ значение температуры терморазложения $T_{0.5} = 615$ К [18]. Этим обстоятельством, видимо, обусловлена особенность отклика полимерной системы на импульсный нагрев, заключающаяся в проявлении зависимости T_* от скорости нагрева при $c \rightarrow 1$. Наличие такой зависимости свойственно термонестабильным системам [19] и связано с вкладом терморазложения в релаксационный процесс нагреваемой полимерной системы. Судя по характеру кривых $T_*(c)$, присутствие низкомолекулярных веществ резко снижает T_* полимера. Заметим, что "размазывание" фазового перехода вдоль температурной шкалы является специфической чертой ВМС [20]. В качестве примера на рис. 5 приведены данные по T_* ПЭГ-600, полученные при различных длительностях греющего импульса. Видно, что увеличение t_* оказывает на температуру T_* и предельное давление разрешения сигнала-отклика действие, аналогичное введению в систему низкомолекулярного вещества [10, 15, 16]. При терморазложении полимеров, и в частности ПЭГ, образуются

разнообразные продукты [18]. Упрощая ситуацию, будем считать, что имеем один продукт терморазложения, например CO_2 . Тогда, сопоставляя зависимости $T_*(t_*)$ полимера и $T_*(x)$, где x – концентрация растворенной в полимере CO_2 , можно оценить степень возмущения исходного состава системы для различных характерных времен t_* , выраженную через “обобщенную” величину x . В свою очередь температура $T_*(t_*)$ может быть сопоставлена в координатах x, T с температурой равновесного кипения $T_s(x)$ при значении x , отвечающем заданному значению t_* (рис. 6).

При всей условности процедуры введения обобщенного продукта терморазложения, такой подход к данным по $T_*(t_*)$ тем не менее позволяет использовать термин “перегрев” и для полимерных жидкостей. В этом случае имеем разность между T_* раствора продуктов терморазложения в исходной жидкости и его T_s . Состав раствора, следовательно, и значения T_* и T_s для заданного давления

определяются скоростью нагрева $\dot{T}$. Малость величины x позволяет предполагать, что полимер в момент вскипания в основном сохраняет свою структуру. Поэтому величину T_* для фиксиро-

ванной $\dot{T}$ можно рассматривать как индивидуальную характеристику полимера. Корректное определение предельного значения $T_*(t_* = 0)$ экстраполяцией данных по $T_*(t_*)$ полимера представляет собой отдельную задачу. Дело в том, что при $t_* \rightarrow 0$ нарастает крутизна зависимости $T_*(t_*)$ и погрешность измерения T_* .

Вернемся к рис. 3 и обсудим причины, приводящие к вскипанию раствора при температурах ниже температуры достижимого перегрева растворителя (точки 3, 4). Значения $p_*(T_0)$, полученные для растворов ПС–толуол методом СД, лежат вблизи линии равновесия $p_s(T)$ раствора при температурах на ~ 100 К ниже температур $T_*(p = p_*)$ чистого толуола (рис. 1). Поэтому подстановка этих результатов в расчетную схему теории гомогенной нуклеации дает близкую к нулю вероятность вскипания. Отсюда авторами работы [7] сделан вывод о неприменимости теории в ее классическом виде к растворам полимеров.

Подобная интерпретация результатов, на наш взгляд, ошибочна. Действительно, распространение положений классической теории, разработанной для однородных сред, на полимерные системы предполагает ее известную корректировку. Но введение в систему высококипящего вещества сопровождается, как правило, повышением T_* . (Исключение составляют лишь некоторые типы азеотропных систем.) Можно усомниться в чисто-

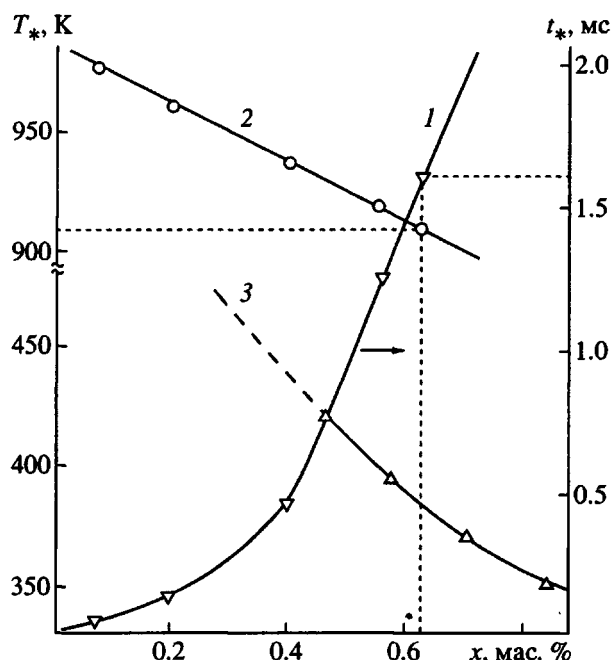


Рис. 6. Интерпретация результатов измерений зависимости $T_*(t_*)$ с помощью обобщенного продукта терморазложения на примере ПЭГ-600. Корреляция между величинами t_* и x при условии $T_*(0) - T_*(t_*) = T_*(0) - T_*(x)$ (1), между $T_*(t_*)$ и x (2), показана также кривая растворимости CO_2 в ПЭГ-600 (3), измеренная весовым методом [10]. Давление 0.8 МПа.

те условий опытов [7]. В первую очередь это неприемлемо большое значение комплекса Vt , имеющего порядок 10^2 мм³ с. Необоснованным представляется также вынесение за рамки обсуждения влияния гелия на условия вскипания. Известно, что проницаемость полимеров по гелию на 1–2 порядка выше, чем по другим газам [21], а растворенный в толуоле гелий снижает его T_* [10]. Ситуацию могли бы прояснить результаты опытов с чистым толуолом по использованной методике, но они не приводятся. К косвенным свидетельствам возмущения, вносимого гелием в результаты измерений, можно отнести следующие факты: корреляцию между количеством пузырьков в единице объема вскипающей системы и величиной p_0 гелия, а также необычно большое значение радиуса зародышевого пузырька $r \sim 0.3$ мкм, трактуемого авторами работы [7] как критический радиус. Представленные результаты следует, вероятно, сопоставлять с кинетикой разгазирования системы полимерный раствор–газ. Исследования процесса разгазирования насыщенных газом термопластичных полимеров (ПС– N_2 [22], ПММА– CO_2 [23]) показали, что при определенных условиях зарождение пузырьков

может происходить по механизму гомогенной нуклеации.

В опытах, поставленных методом ВК [6], обнаружено, что добавление в бензол ПС с $M \geq 10^5$ сопровождается скачкообразным снижением T_* .

Авторы работы [6] связывают этот эффект с образованием микродоменов в растворах высокомолекулярного полимера, действующих как центры вскипания. По нашему мнению, структурная перегруппировка компонентов не приведет к снижению T_* системы ниже значения T_*^0 . Судя по по-

тере воспроизводимости значений T_* при $M \approx 10^5$,

методика этих опытов не удовлетворяет критериям спонтанного вскипания. Не исключено, что причина преждевременного вскипания связана с порядком подготовки капелек раствора. Отметим в этой связи, что метод ВК имеет ряд недостатков, существенных при работе с бинарными системами [17]. Мы поставили аналогичные опыты методом ИН. Были измерены T_* растворов

ПС в толуоле и бензоле. Воспроизводимость значений T_* растворов (± 1 К) от импульса к импуль-

су и сосредоточенность во времени сигнала вскипания свидетельствовали о реализации спонтанного режима вскипания. Обнаружено нарастание T_* в соответствии с общей тенденцией изменения температуры достижимого перегрева полимерного раствора вдоль оси концентраций.

Если продолжить аналогию с низкомолекулярными системами, то необычно выглядит систематическое снижение в области разбавленных и полуразбавленных растворов производной dT_*/dc при увеличении ММ полистирола. Авторы работы [5] предполагают возможность смещения бинодали НКТС в условиях опыта, т.е. при атмосферном давлении, ниже температуры $T_*^0 = 220^\circ\text{C}$, расслаивания раствора и вскипания лег-

колетучей фазы.

Этому факту можно дать и другое объяснение. Снижение производной связано с пространственной неоднородностью однофазного раствора и может оказаться общим для систем полимергомолог-растворитель. Известно, что с ростом ММ наряду с сужением однофазной области возрастает степень ассоциации макромолекул и масштаб флуктуаций концентрации, подготавливающих макроскопический фазовый переход [24]. Следовательно, растет вероятность образования элементов объема несвязанного растворителя, сопоставимых с размерами критического парового пузырька, $2r_k \approx 0.01$ мкм. Это приводит к снижению приращения $T_*(c) - T_*^0$ при увеличении ММ полимерного компонента. Подтверждением такой ги-

потезы может служить обнаруженная методом ИН зависимость T_* растворов ПС-толуол от исходной температуры T_0 . Условия опытов ($T_0 = 20 - 150^\circ\text{C}$, $p = 2$ МПа, $M = 3.25 \times 10^5$) отвечали области фазово-однородных состояний раствора, но качественно различным режимам его поведения, определяемым для заданной концентрации температурным отклонением от θ -точки [25].

Авторы благодарят В.М. Комарова и С.А. Вшивкова за предоставление образцов для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левицкий С.П., Шульман З.П. Динамика и тепло-массообмен пузырьков в полимерных жидкостях. Минск: Наука и техника, 1990. С. 156.
2. Байзенбергер Дж.А., Себастиан Д.Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М.: Химия, 1988. С. 540.
3. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
4. Skripov V.P. // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1992. V. 17. № 3. P. 193.
5. Jennings J.H., Middleman S. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 11. P. 2274.
6. Prud'homme R.K., Gregory W.J., Andres R.P. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1985. V. 72. P. 263.
7. Han J.H., Han C.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 5. P. 711, 741.
8. Скрипов П.В., Пучинскис С.Э. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Метастабильные фазовые состояния - теплофизические свойства и кинетика релаксации". Свердловск: УрО АН СССР, 1989. Т. 1. С. 184.
9. Никитин Е.Д., Бессонова Н.В. // Инж.-физ. журн. 1992. Т. 62. № 2. С. 271.
10. Скрипов П.В., Рютин С.Б., Бегишев В.П., Пучинскис С.Э., Бабушкин В.П. // Инж.-физ. журн. 1992. Т. 62. № 2. С. 276.
11. Окопишников Г.Б., Новиков Н.В. // Термодинамика метастабильных систем. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. С. 69.
12. Скрипов П.В., Бегишев В.П., Пучинскис С.Э., Болгов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 140.
13. Avedisian C.T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 3. P. 695.
14. Павлов П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. С. 103.
15. Skripov P.V., Puchinskis S.E., Begishev V.P., Lipchak A.I., Pavlov P.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 51. № 10. P. 1607.
16. Nikitin E.D., Pavlov P.A., Skripov P.V. // J. Chem. Thermodyn. 1993. V. 25. № 7. P. 869.
17. Скрипов П.В. // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. № 2. С. 315.

18. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 326.
19. Никитин Е.Д., Павлов П.А., Попов А.П. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 3. С. 508.
20. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 26.
21. Chiou J.S., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 45. № 1. P. 167.
22. Colton J.S., Suh N.P. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 7. P. 493, 500.
23. Скрипов В.П., Бледных Е.И. // Докл. АН СССР. 1992. Т. 323. № 2. С. 326.
24. Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соедин. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.
25. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. С. 177.

Superheat and Spontaneous Boiling of Polymer Solutions

P. V. Skripov and S. E. Puchinskis

*Institute of Thermal Physics of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
ul. Pervomayskaya 91, Ekaterinburg, 620219, Russia*

Abstract – The phenomenon of spontaneous boiling of polymeric liquids is discussed. We used the method of pulse heating of a wire probe to measure the spontaneous boiling temperature T_* . The time of heating t_* is changed from 10 to $10^3 \mu\text{s}$. The results of T_* measurements for polymer–solvent systems in the whole range of compositions are presented. Data obtained by other authors using various experimental methods are analyzed. A set of $[T_*(c)/T_*(c=0)](c)$ data, where c is the weight fraction of a polymer, is located in the vicinity of a single, essentially nonadditive, curve. The peculiarities of polymer solution response to pulse heating manifesting themselves in the dependence of T_* values on t_* and on the initial temperature in a certain range of compositions are discussed. We propose a new approach to the interpretation of results obtained in the region $c \rightarrow 1$.