

Zárójelentés a "Fázisegyensúlyok egy- és többkomponensű rendszerekben (T043042" című OTKA pályázathoz

Témavezető: Imre Attila, KFKI Atomenergia Kutatóintézet, imre@sunserv.kfki.hu

Kutatásaimban az egy-, ill. többkomponensű folyadékokban előforduló folyadék-gőz és folyadék-folyadék fázisegyensúlyokkal kívántam foglalkozni. Az eredeti tervek szerint öt, viszonylag szeparált területre terjedtek volna ki a kutatásaim, ezek az alábbiak voltak:

1. Folyadék-folyadék fázisegyensúlyok két- és többkomponensű polimer oldatokban és keverékekben
2. Folyadék-gőz egyensúly és a kialakuló fázisok viselkedése és mozgása áramló rendszerekben
3. Fázisátalakulások folyadékkristályokban negatív nyomáson
4. A pozitív és negatív nyomás hatása fázisegyensúlyokra
5. A negatív nyomás hatása egyes biológiai rendszerek "fázisegyensúlyaira"

A tényleges kutatások az 1,2 és 4-es pontokra fókuszáltak leginkább, a 3. ponttal részben, míg az 5. ponttal egyáltalán nem foglalkoztam. A tényleges kutatásokban még szerepelt a szilárd-folyadék és az üveg-folyadék fázisátmenetek vizsgálata is, ami valamelyest kapcsolható a 3. ponthoz, ezért az alábbiakban ott tárgyalom.

Elvégzett munka

1.

Folyadék-folyadék fázisegyensúlyokkal foglalkozó kutatásaink igen kiterjedtek voltak, mind kísérleti, mind elméleti oldalról. Ezekben a kutatásokban együttműködtünk a kölni egyetemről Thomas Kraska csoportjával, a katowicei egyetemről Sylwester Rzoskaval és csoportjával, a szöuli Hanyang egyetemről Young Chan Bae csoportjával, valamint a University of Tennessee-ről Alexander Van Hookkal. A folyadék-folyadék fázisátmenetekben a kezdetben homogén oldat külső paraméterek változtatásával két fázisra esik szét. Két folyadékcsoporthoz vizsgáltunk, az egyikben polimerek (vagy oligomerek) elegyei és oldatai szerepeltek, míg a másikba kisebb molekulás oldatok kerültek; az első csoport vizsgálata inkább az alkalmazhatóság felé ment, míg a másodiké alap kutatás-jellegű volt.

Elsőként megvizsgáltuk, hogyan hat az alkil-lánc hossza az oligosztirol-oligoetilén keverékek fázisdiagramjára. A polisztirol és a polietilén két, igen nagy mennyiségben gyártott polimer. Újrafelhasználásukkor gondot okoz az egymással való inkompatibilitásuk (olvadékuk nem alkot homogén elegyet). A két oligomer vizsgálata közelebb vihet minket ahhoz hogy megértsük ennek az inkompatibilitásnak a pontos okait és rájövünk, hogyan lehet a polimereket módosítani, hogy kompatibilissé váljanak. Elsőként egy olyan kísérletsorozatot végeztünk el, amiben egy kb. 11 egység hosszú oligosztirol ($M_w=1241$ amu) lineáris alkánokkal való keverékének kompatibilitását vizsgáltuk (C5-től C50 alkil-lánc hosszúságig) [1]. A kísérleti eredményeket egy általunk kidolgozott, módosított kettős rácsmoddellel írtuk le [5]. A modell sikeresen alkalmazható volt valódi (azaz nagyobb lánc hosszúságú) polimer keverékek folyadék-folyadék fázisegyensúlyának leírására is [9].

Az előbbiektől függetlenül kidolgoztunk egy szemiempirikus módszert egyes polimeroldatok magas hőmérsékletű oldhatósági határának a megbecslésére. A módszert polisztirolon, polietilénen és polipropilénen teszteltük [4].

2.

Folyadék-gőz fázisegyensúlyokkal (és fázisátmenetekkel) kapcsolatos kutatásainkat az erőművi hűtőkörökben bizonyos körülmények közt fellépő buborékos folyadékáramlás pontosabb leírhatóságának érdekében kezdtük. A kutatást az AEKI Szimulátor Laboratóriumából Házi Gáborral, Mayer Gusztávval és Páles Józseffel, valamint a kölni egyetemről Thomas Kraskával és csoportjával együttműködve végeztük. A célunk egy rács-Boltzmann módszeren (LBM) alapuló, makroszkópikus körülmények közt is használható áramlási kód kidolgozása. A rács-Boltzmann módszert korábban már többen alkalmazták egyfázisú áramlások leírására és megtörténtek a kezdeti lépések annak a vizsgálatára is, hogy mennyire képes a módszer a buborékok keletkezését és létét (azaz a folyadék-gőz fázisátmenetet és fázisegyensúlyt) leírni. Korábban mi is vizsgáltuk, hogy az LBM mennyire pontosan képes leírni kétdimenziós modellrendszerek fázisegyensúlyait; ezt fejlesztettük most tovább háromdimenziós rendszerekre. A szimulációk lehetővé tették, hogy definiálhassunk egy minimális felbontás-határt, azaz hogy milyen minimális rácsmérettel kell dolgoznunk amennyiben a folyadék mellett a gázfázis is feltűnik [7]. Hogy ezt a "feltűnést" is le lehessen a későbbiekben írni, az LBM-nek a folyadék-gőz határfelület leírására való képességét is megvizsgáltuk; eredményeink szerint a határfelület bizonyos "simított" tulajdonságait (felületi feszültség, sűrűségprofil) a molekuladinamikai szimulációkhoz hasonló pontossággal képes leírni a módszer. Ugyancsak az LBN segítségével megvizsgáltuk, hogyan verődik vissza egy lökéshullám a falról [2]. A visszaverődő hullámnak lesz egy olyan része, amelynek a nyomása jóval az egyensúlyi gőznyomás alatt van, ekkor a folyadékban forrás-szerűen buborékok képződhetnek, A szimulációs eredmények és a kísérleti eredmények között kielégítő egyezést találtunk. Az ellenőrző méréseket a novoszibirszki Lavrentyev intézetben végezte Dr. A. Besov.

3.

Terveink szerint a nyomás hatását szeretnénk volna vizsgálni egyes folyadékkristályokban fellépő fázisátmenetekre (pl. izotróp-nematikus). A kutatásnak ezt a részét Prof. S. J. Rzoska csoportjával együtt végeztem (Silesian University, Katowice). A kezdeti eredményeink biztatóak voltak, úgy tűnt, hogy negatív nyomás alatti folyadékkristályokban sikerült megtalálnunk egy izotróp-nematikus kritikus pontot [3]. Ennek a pontnak a meghatározása igen fontos lett volna, mert ezt megkerülve egy rendezett rendszer (nematikus folyadékkristály) fázisátmenet nélkül rendezett (normál folyadék) állapotba kerülhetett volna. Sajnos a későbbi vizsgálatainkkal nem tudtuk a pont helyét kielégítő pontossággal meghatározni (negatív nyomáson a folyadékok metastabilak és nehéz bármilyen mérést elvégezni rajtuk [12]). A kísérleteket felfüggesztettük (bár nem hagytuk véglegesen abba) és helyettük a szilárd-gőz [11], szilárd-folyadék [16] és az üveg-folyadék [15,16] fázisegyensúlyokat és stabilitási határokat vizsgáltuk, főként a negatív nyomások tartományában. A két utóbbinak a leírására kidolgoztunk egy módosított Simon-Glatzel típusú egyenletet, amellyel az olvadáspont-görbe, illetve az üvegesedési görbe negatív nyomású részei is leírhatóak.

4.

A nyomás hatását folyadék-folyadék fázisegyensúlyokra az előbbi részben említett Prof. S.J. Rzoska laboratóriumában vizsgáltuk, míg az elméleti számítások egy részét Dr. T. Kraskával végeztük. Fő célunk a folyadék-folyadék fázisegyensúlyi görbe azon részeinek a kimérése/kiszámítása volt, amelyek "normál" kísérletekben nem érhetőek el, mert maga a folyadék nem stabil, ugyanis a nyomása kisebb, mint az egyensúlyi gőznyomás. Kétkomponensű folyadékok dielektromos tulajdonságait mérve a folyadék-folyadék kritikus pont környékén anomália figyelhető meg. Ez az anomália gyakran olyan erős, hogy hatásuk izoterm méréseknél (amikor a nyomást változtatjuk) több száz atmoszféra "távolságból" megfigyelhető, kimérhető. A mérések alapján a kritikus pont olyan nyomástartományokban is meghatározható, amik kísérletileg nem, vagy csak nehezen érhetőek el. Mi a -35 MPa-ig terjedő negatív nyomástartományban végeztünk kísérleteket nitrobenzol-hexán rendszerben. A dielektromos permittivitás anomáliájának vizsgálatával -20 MPa-ig [6], míg az ú.n. Nemlineáris Dielektromos Effektus (NDE, a permittivitás nagyterű megfelelője) anomáliájának vizsgálatával -35 MPa-ig [14] követni tudtuk a folyadék-folyadék kritikus pont nyomásfüggését. Ez utóbbi érték igen közel van a rendszer folyadék-gőz stabilitási határához, ami alatt már nem is értelmezhető a folyadékállapot [10].

Ezek a módszerek nem alkalmazhatók makromolekulás rendszerekre (valószínűleg az általunk használt nagy elektromágneses térben a makromolekula nem tud "rövid" idő alatt egyensúlyi helyzetbe kerülni), így egy kevésbé érzékeny módszert alkalmaztunk polisztirol-metilacetát rendszer folyadék-folyadék fázisegyensúlyi görbéjének vizsgálatára. Ez a módszer az ionos szennyeződések által létrehozott ohmos ellenállás gyenge anomáliáján alapul. Ezzel a módszerrel kb. -10 MPa negatív nyomásig követhető a fázisegyensúlyi görbe [13]. A kutatásnak ez a része még folyik; ugyancsak vizsgáljuk, hogy más típusú anomáliák is alkalmasak-e a kritikus pontok meghatározására.

5.

A tervek szerint a negatív nyomás biológiai rendszerekre gyakorolt hatását is szerettem volna vizsgálni, erre idő- és eszközhiány miatt egyelőre nem került sor.

Összefoglalás

Az eredetileg tervezett munka 5 pontjából hármat teljesen, egyet részben sikerült teljesíteni. A kutatásból eddig 10 folyóiratcikk és egy konferenciakiadvány-cikk jelent meg, két további folyóiratcikket közlésre elfogadtak, két konferenciakiadvány-cikk nyomdában van, egy további folyóiratcikket pedig már beküldtünk.

Közlemények

1. Attila R. Imre, W. Alexander Van Hook, Bong Ho Chang and Young Chan Bae: The effect of alkane chain length on the liquid-liquid critical temperatures of oligostyrene/linear-alkane mixtures, Monatshefte für Chemie/Chemistry Monthly, 134(2003)1529-1539
2. A.R. Imre, G. Házi and A. Besov: Negative pressure tail of a reflected pressure pulse: Comparison of a lattice Boltzmann study to the experimental results, International Journal of Modern Physics C., 14(2003)1321-1330

3. A.R. Imre, A. Drozd-Rzoska, T. Kraska, K. Martinás, L.P.N. Rebelo, S.J. Rzoska, Z.P. Visak and L.V. Yelash: Phase equilibrium in complex liquids under negative pressure in NATO Science Series: Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids (Eds.: S.J. Rzoska and V. Zhelezny), Kluwer, Dordrecht, pp177-189, 2004
4. Attila R. Imre, Young Chan Bae, Bong Ho Chang and Thomas Kraska: Semiempirical Method for the Prediction of the Theta(Lower Critical Solution Temperature) in Polymer Solutions, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 43(2004)237-242
5. Bong Ho Chang, Hee Cheon Cho, Young Chan Bae, Attila R. Imre and W. Alexander Van Hook: Modified double lattice model for oligoethylene/oligostyrene blends, *Monatshefte für Chemie/Chemistry Monthly*, 135(2004)493-499
6. A. Drozd-Rzoska, S.J. Rzoska and A.R. Imre: Liquid-liquid phase equilibria in nitrobenzene-hexane critical mixture under negative pressure, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(2004)2291 - 2294
7. Gusztáv Mayer, Gábor Házi, Attila R. Imre, Thomas Kraska and Leonid V. Yelash: Lattice Boltzmann simulation of vapour-liquid equilibrium on 3D finite lattice, *International Journal of Modern Physics C.*, 15(2004)459-470
8. G. Mayer, B. Fischer, G. Házi, A.R. Imre, T. Kraska and J. Páles: On the system size of lattice Boltzmann simulations, *International Journal of Modern Physics C.*, 15(2004)1049-1061
9. Bong Ho Chang, Young Chan Bae and Attila R. Imre: Polymer-Polymer Miscibility: generalized double lattice model, *Polymer*, 45(2004)8067-8074
10. Attila R. Imre and Thomas Kraska: Stability limits in binary fluids mixtures, *Journal of Chemical Physics*, 122(2005)064507
11. Attila R. Imre: On the existence of negative pressure states, *Physica Status Solidi b*, 244(2007)893-899
12. Attila R. Imre: How to generate and measure negative pressure in liquids, in NATO Science Series: Soft Matter Under Exogenic Impacts: Fundamentals and Emerging Technologies, (Eds.: S.J. Rzoska and V.A. Mazur), Springer, nyomdában
13. Attila R. Imre, Aleksandra Drozd-Rzoska, Thomas Kraska and Sylwester J. Rzoska: Indirect methods to study liquid-liquid miscibility in binary liquids under negative pressure, in NATO Science Series: Soft Matter Under Exogenic Impacts: Fundamentals and Emerging Technologies, (Eds.: S.J. Rzoska and V.A. Mazur), Springer, nyomdában
14. A. Drozd-Rzoska, S.J. Rzoska, M. Paluch and A.R. Imre: Critical behaviour in nitrobenzene-hexane mixture by approaching the liquid-liquid critical line, *Fluid Phase Equilibria*, közlésre elfogadott
15. A. Drozd-Rzoska, S. J. Rzoska, M. Paluch, A. R. Imre, C. M. Roland: On the glass temperature under extreme pressures, *Journal of Chemical Physics*, közlésre elfogadott
16. Sylwester Rzoska,; Aleksandra Drozd-Rzoska and Attila R Imre: On the pressure evolution of the melting temperature and the glass temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids* , közlésre beküldött