

53
264

P-P

446/—

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

На правах рукописи

ДОЛЖ Василий Павлович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ЦЕПИ И
НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
ПОЛИОЛЕФИНОВ

/01.04.15 - Молекулярная физика/

Диссертация написана на русском языке

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев - 1975

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313014

Работа выполнена в отраслевой лаборатории теплофизики дисперсных и полимерных материалов кафедры физики Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького.

Научный руководитель - кандидат физико-математических наук, доцент В. П. ДУЩЕНКО

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор Ю. В. ЗЕЛЕНЕВ
Кандидат физико-математических наук, доцент В. Н. ОЛЕЙНИКОВ

Ведущее предприятие - Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко /кафедра физической
химии полимеров и коллоидов/.

Автореферат составлен "20" декабря 1975 г.

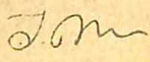
Защита состоится " " _____ 1976 г.

в 14 часов на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького, ауд. 448 /252080, Киев-80, ул. Пирогова, 9/.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
кандидат физико-математических наук,

доцент


И. И. ТЫЧИНА

А Н Н О Т А Ц И Я

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Благодаря сочетанию ценных физико-химических, физико-механических, теплофизических и др. свойств полимерные материалы используются почти во всех отраслях народного хозяйства и область их применения все больше расширяется. Причем требования в отношении этих свойств, предъявляемые многими отраслями современной техники и промышленности, возрастают, а режимы и условия, при которых эксплуатируются полимерные материалы все больше ужесточаются. С этой точки зрения исследования теплофизических свойств полимеров в зависимости от молекулярного строения и структуры в широком температурном интервале представляются необходимыми и актуальными.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. На примере некоторых полиолефинов /изотактического полипропилена, его статистических и блок-сополимеров с этиленом/ используя различные современные взаимонезависимые физические и физико-химические методы исследования структуры полимеров /рентгенографический, оптико- и электронномикроскопический, ИК-спектроскопический, калориметрический, dilatометрический и др./ исследовать влияние содержания в молекулярной цепи полипропилена этиленовых звеньев, способа /вида/ их распределения в цепи и структурно-активных наполнителей различной формы, размеров и природы поверхности на молекулярную подвижность и теплофизические свойства данных полимеров.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Наряду с относительно хорошо изученными физико-механическими свойствами ненаполненных и наполненных полимеров, сведений имеющих в литературе о теплофизических свойствах и об их зависимости от структуры и строения молекулярной цепи недостаточно. Впервые в работе проведены совокупные комплексные исследования структуры и теплофизических свойств полипропилена отечественного производства с различными наполнителями. Впервые получены и исследованы

результаты по теплофизическим характеристикам статистических и блок-сополимеров пропилена с этиленом.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ. Результаты исследования, проведенных в работе, могут быть использованы для правильного выбора температурных областей эксплуатации и переработки полимерных композиций. Получено целый ряд композиций с модифицированной структурой и теплофизическими свойствами. Созданная установка для исследования акустических свойств полимеров в широком интервале температур, может успешно эксплуатироваться в научно-исследовательских и заводских лабораториях.

Создание строгой теории теплопереноса в высокомолекулярных соединениях является важной задачей молекулярной физики полимеров. Решение этой задачи невозможно без установления взаимосвязи между теплофизическими свойствами /ТФС/ полимеров в блоке, их строением и структурой. Знание закономерностей теплопереноса, связанных со строением молекулярной цепи и структурой полимеров, позволит наряду с рациональной и эффективной их эксплуатацией в различных тепловых режимах решить также задачу создания полимерных композиций с наперед заданными свойствами.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и изложена на 142 стр. машинописного текста. Экспериментальная часть диссертации иллюстрирована 66 рисунками и 10 таблицами. Список цитированной литературы состоит из 295 названий.

В первой главе рассмотрены современные представления о строении и структуре частично кристаллических полимеров. Проведен обзор основных способов регулирования структуры и свойств этих полимеров.

В данной главе рассмотрены также имеющиеся в литературе сведения о влиянии кристаллической структуры на теплофизические свойства полимеров и дан их критический анализ. Приводится обзор современных представлений о влиянии строения цепи и наполнителей на ТФС

и структуру частично кристаллических полимеров.

На основе анализа опубликованных работ по исследованию теплофизических свойств и молекулярной подвижности сделан вывод о том, что в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии строения молекулярной цепи на структуру и теплофизические свойства сополимеров, в частности, сополимеров этилена с пропиленом. Отсутствуют также работы по исследованию взаимосвязи между изменениями ТФС и изменениями кристаллической структуры изотактического полипропилена /ПП/, происходящими под действием твердой поверхности наполнителей.

Для качественного объяснения экспериментальных результатов относительно ТФС исследованных образцов использовались основные положения фоновой теории теплопроводности Дебая для низкомолекулярных твердых тел. В связи с этим в конце главы проведен обзор современных представлений о теплопереносе в твердых телах, дается анализ возможных механизмов рассеяния фононов и факторов, определяющих тепловое сопротивление кристаллических и аморфных диэлектриков.

Во второй главе диссертации проведено описание объектов и методов исследования. Дано обоснование выбора объектов исследования, приведены их основные физико-химические характеристики, а также аргументирована целесообразность использования методов исследования для решения задач диссертации.

В качестве полимерных объектов исследования взяты: изотактический полипропилен отечественного производства марки 04П10/010; статистические сополимеры пропилена с этиленом, содержащие 4,4 и 10 об. % этилена /СЭП-1, СЭП-2 соответственно/ и блок-сополимеры пропилена с этиленом, содержащие последнего 36 и 40 вес.% /БСЭП-1, БСЭП-2/. В качестве стабилизирующих добавок для ПП применялись ирригатор-1010-термостабилизатор и тинувиц-326-светостабилизатор, каждый в количестве 0,2% к весу полимера.

Использование этих материалов в качестве объектов исследования представляет значительный теоретический и практический интерес. Такой выбор обусловлен прежде всего задачей исследования - изучение влияния строения молекулярной цепи и наполнителей на структуру и теплофизические свойства данных полимеров.

Благодаря сочетанию комплекса ценных свойств с обширной сырьевой базой, относительно низкой их стоимостью, применение полипропилена и других полиолефинов в различных отраслях современной техники неуклонно растет.

В качестве наполнителей для ПП в результате поискового эксперимента были выбраны аэросил /А/ частицы сферической формы, аллюмосиликатные нити /АС/, двуокись титана рутильной модификации октосферической / TiO_2^O / и иглообразной / TiO_2^H / формы частиц, кварцевый песок трех фракций /КП/, а также коллоидные частицы железа и кобальта, полученные электролитическим способом. Содержание наполнителей в образцах составляло 0,1-60 вес. %.

Такой широкий выбор наполнителей и диапазон их концентраций необходим для выяснения влияния структурно-геометрических параметров и ТФС наполнителей на температурные и концентрационные зависимости теплофизических коэффициентов полимерных композиций.

Все объекты исследования готовились методом горячего прессования на установке, сконструированной нами, с применением прессформы, позволяющей многократно воспроизводить температурный режим нагревания и охлаждения в широком диапазоне скоростей /0,008-2 град/с./.

Контроль и регулирование температуры образца в прессформе осуществлялось от медь-константановой термопары приборами ПП-63 и ПСМР-2-03. Режим приготовления образцов следующий: нагрев полимерного порошка или механической смеси его с наполнителем со скоростью 0,1 град/с; выдержка при 513 К /для БСЭП-1, БСЭП-2 температура расплава 503 К, а для СЭП-1 и СЭП-2 - 493 К/ в течение 20 мин. под давлением 32МПа

и последующее охлаждение со скоростью 0,055 град/с до 303 К. Для получения ненаполненных образцов разной надмолекулярной структуры изменяли температурно-временные условия приготовления.

Исходя из анализа существующих методов измерения теплофизических коэффициентов /ТФК/ полимеров, в данной работе коэффициенты тепло- и температуропроводности λ и α измерялись динамическим методом монотонного разогрева, разработанным Г.Н.Дульневым, Б.С.Платуновым и В.В.Курепиным; удельная теплоемкость C_p - методом теплового анализа, разработанного Ю.П.Барским. Измерения коэффициентов λ , α и C_p указанными методами проводились на установках, изготовленных в лаборатории теплофизики дисперсных и полимерных материалов КГПИ им.А.М.Горького с погрешностью соответственно $\pm 7\%$ и $\pm 1,5\%$.

Рентгенографические исследования структуры полипропилена и его сополимеров проведено на дифрактометрах УРС-50ИМ и ДРОН-1 при комнатной температуре /фокусировка по Брэггу-Брентано, $\text{SiK}\alpha$ -излучение, M_1 - фильтр/. Образцы имели форму диска диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ и толщиной $1 \cdot 10^{-3}$ м. Рентгеновскую степень кристалличности определяли по методу Германса и Вейдингера. Для определения размеров кристаллитов $L_{h,k,l}$ была использована формула Шеррера:

$$L_{h,k,l} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_{h,k,l}}$$

где λ - длина волны излучения, равная $1,54 \text{ \AA}$; β - расширение линии, связанное с размером области когерентного рассеяния, рад.; $\theta_{h,k,l}$ - брэгговский угол, град. Расширение линии β находили по формуле $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, где B - измеренная ширина линии, b - ширина эталонной линии. В качестве эталона использовали монокристалл NaCl с линией при $2\theta = 31^\circ 34'$.

Для оценки поперечных размеров кристаллитов использовались

интерференции от плоскостей 110 и 040 / $2\theta = 14^{\circ}08'$ и $2\theta = 16^{\circ}50'$ /. Продольные размеры кристаллитов определялись по рефлексу 002 / $2\theta = 28^{\circ}06'$ /. В реферируемой работе указывается на некоторые трудности, возникающие при рентгенографическом исследовании таких композиций, как ПП+АС, ПП+КП, особенно при больших заполнениях. Предложена методика определения степени кристалличности полимера-матрицы данных композиций.

Спектральные исследования проводились с помощью инфракрасного двухлучевого спектрометра ИР-10 с призмой NaCl. Исследование надмолекулярной структуры производилось как на оптическом поляризационном микроскопе МИН-8 с фотоприставкой, так и электронном микроскопе УЭМВ-100В методом угольно-платиновых реплик с поверхностей хрупкого излома образцов, предварительно охлажденных в жидком азоте.

Для изучения молекулярной подвижности в исследуемых образцах наряду с калориметрическим широко использовались dilatометрический и акустический методы, дополняющие одновременно информацию структурных методов. В связи с этим была сконструирована и изготовлена камера, при помощи которой методом гидростатического взвешивания в области 170-490 К определялись значения плотности /удельного объема/ полимерных образцов. Погрешность измерений не превышала $\pm 1\%$.

Весьма важным при применении акустических методов является выбор методик измерения. Наиболее распространенными методами в настоящее время являются иммерсионный метод и метод буферных стержней. Нами применялись оба метода. При исследовании акустических свойств полимеров вообще, а особенно при сравнении полученных результатов для наполненных полимеров в ряду свойство-функция концентрации наполнителей, первостепенное значение приобретает однотипность условий эксперимента. Исходя из этого, нами для иммерсионного метода

создана камера оригинальной конструкции, позволяющая вести одновременные измерения скорости распространения и поглощения ультразвуковых колебаний в шести образцах на четырех произвольно фиксированных частотах. Кроме того, в данной камере применен дифференциальный метод отсчета времени прохождения сигнала, что позволяет исключить ошибки в измерениях, связанных с задержками сигнала в электронной части аппаратуры и линиях передачи сигналов. Для исследования образцов при температурах выше температуры их плавления была создана и успешно эксплуатируется вторая камера с дюралюминиевыми линиями задержек. В обеих камерах в качестве излучателей и приемников ультразвуковых колебаний использовалась пьезокерамика ЦТС-19. Измерения проводились в диапазоне частот от 0,4 до 5 МГц.

Относительная ошибка в измерениях скорости распространения ультразвука, согласно расчетной формулы и ряда погрешностей, которых формула не учитывает /поддержание и определение температуры, завышение скорости ультразвука за счет дифракции на краях излучателя/ не превышает $\pm 1,2\%$.

В ряде случаев для исследований структуры и молекулярной подвижности полимерных образцов использовались сорбционная установка, линейный dilatометр достаточно высокой чувствительности и установка для исследования термомеханических свойств полимеров.

В третьей главе изложены и обсуждены результаты экспериментального исследования влияния химического строения цепи на образование тонкой и надмолекулярной структуры, молекулярную подвижность и ТФС ПП и его сополимеров с этиленом.

Наиболее полные и точные представления о величине степени кристалличности $/\alpha/$ и степени упорядоченности структуры полимера вообще, можно иметь при наличии данных, полученных различными методами. В связи с этим нами была предпринята попытка оценки величины

д П и его сополимеров следующими взаимонезависимыми методами: рентгенографическим, ИК - спектроскопическим, dilatометрическим и калориметрическим.

Рентгеновская степень кристалличности \mathcal{X}_p вычислялась из соотношения интегральных интенсивностей излучения, рассеянного кристаллическими и аморфными областями в интервале углов дифракции 2θ от 7 до 50° . Величину степени кристалличности /объемную долю/ из данных плотности рассчитывали по формуле:

$$\mathcal{X}_p = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \cdot \frac{\rho_k}{\rho},$$

где ρ - измеряемая плотность полимера или полимера-матрицы, ρ_k и ρ_a - плотность кристаллических и аморфных областей. Калориметрический метод также позволяет получать значение степени кристалличности \mathcal{X}_k , если известна теплота плавления полностью закристаллизованного образца ΔH_f по соотношению $\mathcal{X}_k = \Delta H_f^* / \Delta H_f$, где ΔH_f^* - энтальпия исследуемого образца. Степень кристалличности ПП, СЭП и полипропиленовых областей БЭП оценивалась нами из ИК - спектроскопических исследований по отношению оптической плотности полос поглощения 992 и 976 см^{-1} . Полоса при 976 см^{-1} использовалась в качестве "внутреннего эталона". В качестве меры состава сополимера было использовано отношение плотности полос при 722 и 1880 см^{-1} , где полоса 722 см^{-1} относится к маятниковым колебаниям последовательно соединенных CH_2 -групп.

Рентгенографические, оптико- и электронномикроскопические исследования структуры показывают, что введение звеньев этилена в полимерные цепи ПП сопровождается глубоким ее изменением как на тонком, так и на надмолекулярном уровне /табл. I/. Беспорядочное замещение массивной метильной группы в макромолекуле изотактического ПП атомом водорода затрудняет кристаллизацию и приводит к значительному снижению количества полимерного вещества, уложенного в трехмерную

Таблица I.

Некоторые параметры кристаллической структуры и ТФК полипропилена, полиэтилена и сополимеров пропилена с этиленом. /T = 298 К/

Образцы	ПЭВП	ПП	СЭП-1	СЭП-2	БСЭП - 1			БСЭП - 2		
					Блок этилена	Блок пропилена	Сополимер	Блок этилена	Блок пропилена	Сополимер
ρ , кг/м ³	926	907	898	890			910			912
X_p , %	65	48	35	27	26	44	38	38	45	42
X_k , %	56	40	30	24	21	39	33	22	31	27
$X_{ик}$, %	62	40	28	24		42			32	
L ППО, А	70	95	60	58		55			50	
Тпл., К	396	439	403	423	398	433		408	437	
λ , Вт/м ² К	0,501	0,240	0,225	0,205			0,270			0,325
C_p , Дж/кг ² К	1702	2220	2260	2350			2240			2240

решетку, т.е. степень кристалличности статистических сополимеров значительно ниже, чем в гомополимеров.

Кристаллизация статистических сополимеров при небольших содержаниях одного из сомономеров, как показывают рентгенографические и калориметрические исследования, происходит с образованием одной кристаллографической ячейки основного сомономера. Естественно, что из-за возможного включения этиленовых звеньев в эту ячейку она будет менее совершенной и более дефектной по сравнению с гомополимерной. На большую дефектность кристаллических и аморфных областей статистических сополимеров указывают дилатометрические, рентгенографические, калориметрические и сорбционные исследования структуры.

На кривых температурной зависимости плотности, скорости ультразвука, удельной теплоемкости блок-сополимеров отмечаются две области резкого изменения данных величин, которые мы связываем с увеличением свободного объема и молекулярной подвижности в этиленовых и пропиленовых кристаллических областях при их плавлении.

Температурные зависимости удельной теплоемкости блок-сополимеров пропилена с этиленом характеризуются в области низких температур, в отличие от других образцов, наличием скачков при 150+158K и 190+200K. Первый из них, наиболее вероятно, связан с заторможенным движением четырех последовательно расположенных CH_2 - групп вокруг коллинеарных связей, в областях блок-сополимера, состоящих из полиэтиленовых участков макромолекулы. Переход при 190+200K, очевидно, обусловлен размораживанием сегментальной подвижности полиэтиленовых участков в цепи, находящихся в неупорядоченной области блок-сополимера. Проявление этого перехода возможно благодаря тому обстоятельству, что, как показали рентгенографические и калориметрические исследования, степень кристалличности этиленовых областей в блок-сополимере наполовину меньше величины, которую можно было бы ожидать для полиэтилена.

На основе анализа литературных данных и проведенных ультразвуковых исследований можно полагать, что основной переход в изотактическом полипропилене из-за присутствия кристаллических областей носит мультиплетный характер и может быть разделен на два релаксационных процесса: один из них обусловлен размораживанием сегментальной подвижности в чисто аморфных областях ПП / α_a -релаксация/, второй - движением участков цепей в неупорядоченной части ПП, состоящей из концов, поворотов и изгибов цепей, а также дефектных областей, проходных и связывающих цепей / α_c -релаксация/.

Теплопроводность ПП значительно меньше теплопроводности ПЭВП, что объясняется отличием их молекулярного строения. При этом коэффициент λ уменьшается, в основном, за счет увеличения межмолекулярных расстояний и образования более дефектных структурных неоднородностей в кристаллических областях, в местах поворота и складывания макромолекул в кристаллиты.

Высокая дефектность кристаллитов и меньшие их размеры, а также пониженная плотность в случае статистических сополимеров обуславливают меньший коэффициент λ по сравнению с ПП. Теплопроводность блок-сополимеров выше теплопроводности ПП и значительно превышает теплопроводность статистических сополимеров. Очевидно, вклад теплопроводности этиленовых областей в блок-сополимере не только компенсирует ее понижение, вызванное меньшими размерами кристаллических областей и значительной их дефектностью, но и увеличивает общую теплопроводность БСЭП.

Более низкие значения коэффициента λ БСЭП-1 по сравнению с коэффициентом БСЭП-2 легко можно объяснить, если учесть, что кристаллиты этиленового блока более дефектны, чем кристаллиты БСЭП-2, так как в этиленовые участки макромолекул БСЭП-1 статистически включены пропиленовые звенья.

Более резкое уменьшение коэффициента λ , наблюдаемое для блок-сополимеров в температурном интервале 398-413К объясняется, как было показано нами, рентгенографическим, калориметрическим, акустическим и дилатометрическим методами исследования, ослаблением межмолекулярных связей в кристаллических областях этиленовых участков цепи при плавлении кристаллитов этиленовых блоков.

Значительная ширина интервала плавления свидетельствует о том, что в статистических сополимерах, исследованных нами, существует довольно широкий набор кристаллитов различных размеров и степени совершенства, а, следовательно, определенные нами из рентгенографических исследований размеры кристаллитов, являются усредненными.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния перечисленных выше наполнителей на структуру, молекулярную подвижность и теплофизические свойства III.

Все методы, с помощью которых определялась степень кристалличности полимера-матрицы, показывают ее возрастание при введении первых порций наполнителей, что объясняется их структурной активностью. Величина степени кристалличности при этом растет в ряду КП, TiO₂^H, TiO₂^C, Al₂O₃, Al, Fe, Co при концентрациях $\sigma = 0,5-1$ вес. % наполнителей. Кривые λ / σ проходят через максимум, затем λ уменьшается с различной скоростью для различных наполнителей /табл.2/.

В присутствии твердой поверхности наполнителей изменяется не только степень общей упорядоченности, но и такие параметры кристаллической структуры, как размеры кристаллитов и сферолитов.

Наполнение сопровождается, как показали калориметрические исследования, изменением термодинамических характеристик III. Для всех наполненных систем в области малых добавок наполнителей происходит резкое увеличение значений температуры, энтальпии и энтропии плавления /T_{пл}, $\Delta H_{пл}$, $\Delta S_{пл}$ /. Затем с ростом концентрации частиц наполнителей указанные величины достигают максимума и начинают уменьшаться

Таблица 2.

Влияние некоторых наполнителей на кристаллическую структуру ПП.

Полимерная система		Степень кристалличности, %			Размеры кристаллитов, А			Температура плавления, К
		δ_r	δ_s	δ_k	L110	L040	L002	
ПП	0%	48	70	40	95	115	78	439
ПП+Г 10 ^H ₂	1%	45	78	42	97	185	95	441
	3%	48	80	48	107	180	108	441
	5%	48	77	50	101	118	75	441
	10%	50	76	50	96	115	68	440
	20%	55	76	51	98	104	-	440
	30%	59	76	46	98	92	-	440
ПП+Г 10 ^C ₂	1%	46	80	44	106	127	87	442
	3%	49	77	48	104	119	88	442
	5%	51	76	46	102	118	84	441
	10%	55	78	42	101	105	-	440
	20%	58	72	41	78	102	-	439
ПП+АС	1%	48	76	46	-	-	78	441,5
	3%	53	78	48	-	-	88	441
	5%	57	76	49	-	-	97	440
	10%	59	76	52	-	-	86	439
	20%	56	78	50	-	-	82	438,5
	30%	58	77	49	-	-	82	438
ПП+Со	0,5%	51	80	51	108	120	96	440
	1%	57	81	58	118	180	94	441
	3%	40	77	48	98	128	78	441
	5%	38	78	40	86	128	-	440
	10%	30	65	40	79	119	-	439
	20%	-	-	35	70	101	-	438
ПП+ЖПІ	1%	45	77	40	98	125	86	440
	3%	41	76	42	108	127	86	440
	5%	40	76	40	105	125	88	441
	10%	41	75	38	98	125	79	440
	20%	42	72	40	100	128	80	440
	30%	48	75	36	98	121	-	440

с различной скоростью для композиций с различными наполнителями.

Наблюдаемые зависимости величины степени кристалличности, размеров кристаллитов и термодинамических характеристик полимера-матрицы объяснены исходя из кинетической и термодинамической теорий образования складчатых кристаллитов, а также современных представлений о структуре наполненных полимерных композиций.

Увеличение времени неизотермической кристаллизации и особенно тот факт, что сам процесс кристаллизации происходит при условиях высокой подвижности макромолекул в объеме полимера, а также уменьшение свободной поверхностной энергии образования кристаллитного зародыша способствует возникновению более совершенной и более равновесной кристаллической структуры полимера в присутствии твердой поверхности наполнителя.

Уменьшение размеров кристаллитов, степени кристалличности, а также таких термодинамических характеристик, как $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ при дальнейшем увеличении концентрации наполнителей объясняется тем, что твердая частица наряду с индуцированием начала кристаллизации и нуклеацией зародышей кристаллизации в объеме полимера может способствовать понижению и ограничению сегментальной подвижности макромолекул у ее поверхности, приводящему к подавлению процесса кристаллизации. С увеличением концентрации твердых частиц, их общая поверхность растет, следовательно увеличивается количество полимера, включенного в слои, где кристаллизация затруднена, как указывалось выше, по кинетическим /понижение молекулярной подвижности/, а также чисто стерическим причинам. Чем более развита поверхность наполнителей и чем выше их удельная поверхность, тем при меньших значениях σ должно наблюдаться насыщение, а затем и уменьшение структурных и термодинамических характеристик.

Введение малых добавок наполнителей сопровождается возрастанием коэффициентов λ и a и уменьшением удельной теплоемкости.

Сравнение экспериментальных значений λ с полученными при помощи формул смешения показывает, что опытные данные во всем интервале содержания наполнителей отличаются от расчетных. При 1-3 вес. % А, Со, Fe наблюдается резкое, для композиций ПП+TiO₂, ПП+АС - умеренное и для композиций, содержащих КП - незначительное возрастание разницы между расчетными и опытными значениями коэффициента λ /табл.3/. Такие отклонения $\lambda_{\text{эксп.}}$ от $\lambda_{\text{расч.}}$ при малых σ объясняются структурными изменениями, которые происходят в полимер-матрице под действием твердой поверхности наполнителей. Об этом свидетельствуют данные, полученные рентгенографическим, ИК-спектроскопическим, дилатометрическим, калориметрическим и ультразвуковым методами.

С повышением содержания наполнителей, являющихся активными инициаторами зародышей кристаллизации, увеличивается количество центров структурообразования, которое приводит к увеличению количества кристаллитов. Уже при 1%-ном содержании таких высокодисперсных наполнителей, какими являются коллоидные частицы металлов и аэросил, наблюдается насыщение величины степени кристалличности и размеров кристаллитов. При 3%-ном содержании этих наполнителей увеличение количества кристаллитов приводит к взаимному подавлению их роста. В результате образуются малые по размерам и дефектные кристаллиты, относительная доля упорядоченных областей в полимере уменьшается.

Опытные данные сорбционных исследований показывают, что при кристаллизации таких композиций в аморфных областях образуется рыхлая структура, причем величина разрыхления для композиций, содержащих А, Со, Fe с ростом σ возрастает. На это указывают дилатометрические, оптико- и электронномикроскопические исследования. Таким образом, указанные факторы, а также увеличение общей протяженности границ раздела между кристаллическими и аморфными областями способствует увеличению рассеяния фононов, чем и объясняется уменьшение

Таблица В.

Теплофизические свойства некоторых систем ПП /T = 828 К/.

Полимерная система		Теплопроводность, Вт/м°град.		Теплоемкость, КДж/кг°град.	
		$\lambda_{\text{эксп.}}$	$\lambda_{\text{расч.}}$	C_p	C'_p
ПП+TiO ₂	0%	0,225	-	2,28	-
	1%	0,225	0,226	2,28	2,29
	3%	0,227	0,229	2,31	2,36
	5%	0,235	0,232	2,50	2,59
	10%	0,254	0,239	2,38	2,51
	20%	0,291	0,251	2,14	2,50
	30%	0,348	0,280	2,04	2,62
	40%	0,434	0,311	1,72	2,41
	50%	-	-	1,58	2,38
	60%	-	-	1,40	2,48
ПП+Co	0,5%	0,240	0,225	2,51	2,52
	1%	0,245	0,225	2,34	2,35
	3%	0,225	0,225	2,30	2,35
	5%	0,245	0,225	2,17	2,26
	10%	0,227	0,226	2,20	2,36
	20%	0,275	0,227	2,03	2,42
	30%	0,325	0,228	1,93	2,63
	40%	0,337	0,230	1,93	2,91

теплопроводности композиций ПП, содержащих 3-5-10 вес. % А, Со, Fe .

Что касается других наполнителей, то коэффициент λ композиций, содержащих их, монотонно возрастает при малых концентрациях за счет увеличения степени кристалличности и размеров кристаллитов, а при средних концентрациях, хотя рост кристаллитов прекращается, увеличение теплопроводности композиций, очевидно, связано с продолжающимся возрастанием степени кристалличности и вкладом λ наполнителя в общую теплопроводность системы.

При больших концентрациях наполнителей ответственными за увеличение теплопроводности композиций наряду со вкладом теплопроводности наполнителя становится ориентирующее действие его поверхности на макромолекулярные цепи в граничном слое, удельный вес которого с наполнением растет, образование прямых контактов между частицами наполнителя т.н. "тепловых мостиков".

Величина удельной теплоемкости всех наполненных композиций в исследуемом интервале температур, как правило, уменьшается с увеличением концентрации наполнителей. Однако, это уменьшение не является аддитивным. Поэтому нами была рассчитана удельная теплоемкость C'_p полимерной матрицы по формуле, полученной, исходя из аддитивности теплоемкости полимера и наполнителя C_{pH} : $C'_p = (C_p - \sigma C_{pH}) / (1 - \sigma)$, где C_p - экспериментально определенная удельная теплоемкость композиции, содержащей долю наполнителя, равную σ . Отклонение расчетных значений удельной теплоемкости от экспериментальных объяснено изменением суммарной подвижности кинетических единиц макромолекул в связи с изменением структурных, термодинамических и кинетических параметров полимерной матрицы, которые произошли в ней под действием различных концентраций дисперсных наполнителей.

Наблюдаемый рост величины C'_p при введении в полимер 10 и более вес. % наполнителей различен. Для композиций, содержащих обе формы TiO_2 , AC рост C'_p менее выражен, чем для композиций с высокодисперсным A и коллоидными частицами металлов Co, Fe . Если для композиций $ПП+Co$, $ПП+Fe$, $ПП+A$ это объясняется, в основном, значительным разрушением структуры, уменьшением, дефектностью и ухудшением распределения по размерам кристаллических образований, аморфизацией, вследствие чего освобождается достаточное количество кинетических единиц, что приводит к росту C'_p , то для систем $ПП + TiO_2$, $ПП+AC$, $ПП+КП$ не столь значительное увеличение удельной теплоемкости полимерной матрицы связано, по нашему мнению, в меньшей мере с разрушением, изме-

нением размеров кристаллитов и степени кристалличности, а в большей мере с увеличением молекулярной подвижности в аморфной части ПП под действием твердой поверхности частиц этих наполнителей.

Исследование тепловых эффектов при охлаждении ненаполненных и наполненных образцов из расплава подтверждает предположение о смещении температуры начала кристаллизации в область более высоких температур для наполненных образцов по сравнению с ненаполненными. Так для композиций, содержащих A , Co , Fe , TiO_2 и др. наполнители температура начала кристаллизации сдвигается на 4-6 град.

Исследование наполненных композиций на основе ПП показало, что характер температурных зависимостей коэффициента a для всех исследованных образцов аналогичный, в основном, таковым для ненаполненного ПП. Концентрационные зависимости a / σ подобны зависимостям λ / σ .

Проведенный расчет эффективной длины свободного пробега фононов и ее зависимости от температуры и концентрации наполнителей показал, что величина $\ell_{эфф.}$ является весьма чувствительной к структурным изменениям полимера, происходящим под воздействием твердой поверхности наполнителей.

Основные результаты и общие выводы

1. Проведены исследования влияния строения молекулярной цепи и наполнителей на структуру, молекулярную подвижность и теплофизические свойства сополимеров пропилена с этиленом и изотактического полипропилена.

2. Калориметрическим, дилатометрическим, ультразвуковым и рентгенографическим методами показано, что блок-сополимеры пропилена с этиленом содержат два типа кристаллитов, состоящих из этиленовых и пропиленовых участков макромолекул. Степень кристалличности

и размеры кристаллитов этих областей ниже, чем в гомополимерах.

В. Исследованием основных теплофизических коэффициентов статистических и блок-сополимеров пропилена с этиленом установлено, что коэффициент теплопроводности является весьма чувствительным к строению сополимеров. Коэффициент λ для статистических сополимеров ниже, чем для полипропилена. Установлено также более сильное уменьшение коэффициента λ при увеличении концентрации этиленовых звеньев в цепи макромолекулы пропилена. Теплопроводность блок-сополимеров пропилена с этиленом выше теплопроводности полипропилена, что объясняется значительным вкладом теплопроводности полиэтиленовых блоков в общую теплопроводность сополимера.

Температурный коэффициент теплопроводности блок-сополимеров занимает промежуточное значение между полиэтиленом и полипропиленом.

4. На основании результатов ультразвуковых исследований и анализа литературных данных предложено основной переход в полипропилене и его сополимерах с этиленом, рассматривать как имеющего мультиплетную природу и включающего α_a - и α_k - переходы. Температурное положение этих переходов изменяется с термообработкой и наполнением полимера.

5. Показано, что композиции полипропилена, содержащие структурно-активные наполнители в области малых концентраций /1-3 вес. %/ характеризуются увеличенной степенью кристалличности, более совершенной структурой полимера-матрицы, с большими размерами кристаллитов и более узким распределением сферолитов по размерам. Дальнейшее наполнение приводит к различному изменению указанных характеристик в зависимости от природы и концентрации наполнителей.

6. Исследовано влияние наполнителей: двуокиси титана иглообразной и околосферической формы частиц, аллюмоборосиликатных нитей, кварцевого песка различных фракций, аэросила, коллоидных частиц кобальта и железа на теплофизические свойства /коэффициенты теплопро-

водности, температуропроводности, удельной теплоемкости/ полимерных композиций на основе изотактического полипропилена. Эти результаты совместно с результатами исследований структуры в кристаллических и аморфных областях полимера позволяют сделать следующие выводы:

- Теплоперенос в исследуемых образцах определяется строением, степенью и характером совершенства структуры полимера на тонком и надмолекулярном уровнях, а также природой, концентрацией и параметрами частиц наполнителей.

- Влияние формы /на примере композиций с двуокисью титана/, размеров частиц /кварцевый песок различных фракций, аэросил/ сказывается на структурных параметрах и теплофизических свойствах как в области малых, средних, так и больших концентраций. Различие в теплопроводности композиций, содержащих аэросил, мелкую, среднюю и крупную фракцию песка при одинаковых объемных заполнениях обусловлено уменьшением объема структурноизмененного полимера с увеличением размеров частиц, вследствие уменьшения их твердой удельной поверхности.

- Одинаковая степень изменения усредненных структурных параметров и /или/ эффективных теплофизических коэффициентов может быть достигнута при различных концентрациях наполнителя.

- Установлено, что экспериментальные результаты опытов удовлетворительно качественно объясняются с помощью применения основных положений фоновной теории теплопроводности низкомолекулярных твердых тел.

7. В результате совместного анализа опытных и расчетных концентрационных зависимостей удельной теплоемкости и структурных исследований композиций полипропилена, содержащих кварцевый песок, установлено, что под действием твердой поверхности наполнителя относительное содержание упорядоченных и неупорядоченных областей в полимере изменяется незначительно, в то время как структура неупоря-

доченных областей и молекулярная подвижность претерпевают существенные изменения. Обнаруженное явление хорошо согласуется с модельными представлениями о наполненных полимерах, предложенными В.П.Соломко.

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на I Республиканской конференции молодых ученых по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений /Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР, Киев, февраль 1978 г./; на У Симпозиуме по исследованию фазовых переходов акустическими и другими методами /МОЦ им.Н.К.Крупской, Москва, февраль 1978 г./; на конференции молодых ученых /Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев, май 1978 г. и июнь 1974 г./; на Всесоюзной научной конференции по химии и физике полимеров /КБГУ, Нальчик, май 1978 г./; на научно-техническом совещании по физико-химии полимеров /КБГУ, Нальчик, июль 1974г./; на научно-техническом семинаре "Термическая обработка наполненных пластмасс конструкционного назначения и технологическое оборудование" /МГП НТО МАШПРОМ, Москва, декабрь 1974 г./; на научных конференциях КГПИ им.А.М.Горького /Киев, 1971-1974 гг./; на II Республиканской конференции молодых ученых по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений /ЛГУ им.И.Я.Франко, Львов, октябрь 1975 г./; на Республиканской научно-технической конференции молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам водохозяйственного строительства /УкрНИИТМ, Киев, ноябрь 1975 г./, а также опубликованы в следующих работах:

1. В.П.Дольк, В.П.Дуценко, Н.И.Шут, В.М.Барановский, Определение температурной зависимости скорости распространения ультразвука в некоторых полиолефинах. Сб. "Физика твердого тела", Изд. КГПИ им. А.М.Горького, Киев, 1972, стр.164.

2. В.М.Барановский, В.П.Должк, В.П.Дущенко, В.А.Григорьев, В.Н.Смола, К теплопроводности некоторых полиолефинов, Сб. "Физика твердого тела", Изд. КГПИ им.А.М.Горького, Киев, 1972, стр.162.

3. В.Н.Смола, В.П.Дущенко, В.М.Барановский, В.П.Должк, П.А.Возний, Ю.И.Ганниченко, Влияние условий кристаллизации на свойства некоторых полиолефинов, Сб. "Физика твердого тела", Изд. КГПИ им. А.М.Горького, Киев, 1972, стр.156.

4. В.Е.Дугинов, В.Н.Смола, В.П.Должк, Термическое расширение некоторых ненаполненных и наполненных полимеров, Тезисы докладов I Республиканской конференции молодых ученых по химии и физико-химии ВМС, "Наукова думка", Киев, 1972, стр.48.

5. В.П.Дущенко, В.П.Должк, В.М.Барановский, Исследование влияния наполнителей и строения молекулярной цепи на теплофизические свойства полипропилена и его сополимеров с этиленом, Тезисы докладов научной конференции по химии и физике полимеров, Нальчик, 1973, стр.115.

6. В.М.Барановский, Н.И.Шут, Л.Ф.Грузинова, В.П.Должк, В.Н.Кубрушко, Исследование влияния надмолекулярной структуры на теплопроводность некоторых кристаллизующихся полимеров, Сб. "Поверхностные явления в дисперсных системах", Вып.2, "Наукова думка", Киев, 1973, стр.52.

7. Н.И.Шут, В.П.Должк, В.П.Дущенко, В.М.Барановский, В.С.Тютюченко, Влияние наполнителей на теплофизические свойства полимеров формальдегида и полипропилена, Сб. "Актуальные вопросы физики твердого тела", Изд. КГПИ им.А.М.Горького, Киев, 1973, стр.130.

8. В.П.Должк, В.М.Барановский, Е.А.Серпученко, Влияние коллоидного кобальта на теплофизические свойства изотактического полипропилена, Сб. "Актуальные вопросы физики твердого тела", Изд. КГПИ им.А.М.Горького, Киев, 1973, стр.147.

9. В.П.Должк, В.М.Барановский, М.Н.Балакина, В.Н.Смола, Исследование теплофизических и акустических свойств изотактического полипропилена, модифицированного коллоидными металлами и другими наполнителями, Сб. "Поверхностные явления в дисперсных системах", вып.3, "Наукова думка", Киев, 1974, стр.225.

10. В.М.Барановский, В.Н.Смола, Л.И.Феклина, В.П.Должк, В.С.Клименко, Исследование теплофизических свойств электропроводных композиционных полимерных материалов, Сб. "Применение прогрессивных

полимерных материалов в машиностроении и приборостроении", Общ. "Знание", Укр. ССР, Киев, 1974, стр.21.

11. В.П.Должк, Н.И.Шут, В.П.Дуценко, В.М.Барановский, Установка для измерения скорости распространения и поглощения ультразвука в наполненных полимерах, Сб. "Ультразвук и физико-химические свойства вещества", Науч. тр. Курского госпединститута, вып.8, том 40 /188/, Курск, 1974, стр.177.

12. В.П.Должк, В.П.Дуценко, Н.И.Шут, В.В.Левандовский, Исследование влияния строения цепи и наполнителей на молекулярную подвижность некоторых полиолефинов, Сб. "Ультразвук и физико-химические свойства вещества", Науч. тр. Курского госпединститута, вып.8, том 40/188/, Курск, 1974, стр.222.

13. Н.И.Шут, А.В.Касперский, В.П.Должк, Влияние наполнителей на структуру и теплофизические свойства полиэтилена и полипропилена, Тезисы докладов II Республиканской конференции молодых ученых по химии и физико-химии ВМС, "Наукова думка", Киев, 1975, стр.89.

14. В.П.Должк, Ф.Х.Фазалев, Н.И.Шут, В.А.Юрченко, Модификация структуры и свойств изотактического полипропилена наполнителями, Сб. "Физика твердого тела", Изд. КГПИ им.А.М.Горького, Киев, 1975, стр.104.

15. В.П.Должк, В.В.Левандовский, В.М.Барановский, В.Н.Смола, Исследование удельной теплоемкости некоторых полиолефинов, Сб. "Физика твердого тела", Изд. КГПИ им.А.М.Горького, Киев, 1975, стр.118.

БФ 39806: . . . подписано к печати 8.XII.75. . . Объем . . . 1,5 . . . п. л. . . Формат 60x84^{1/8}
Тираж 200 . . . Зак. 5-4142

Киевская книжная типография научной книги. Киев, Репина, 4.