

K89

P-P

712/—

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

На правах рукописи

КУБРУШКО Владимир Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ С УЧЕТОМ ИХ
СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ**

(01.04.15 — молекулярная физика)

Диссертация написана на русском языке

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев — 1975

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313244

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

КУБРУШКО Владимир Николаевич

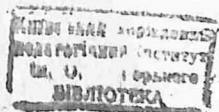
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ С УЧЕТОМ ИХ
СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

(01.04.15. — молекулярная физика)

Диссертация написана на русском языке

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Киев — 1975

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 химических наук, профессор В.П. СОЛОМКО

Кандидат физико-математических наук, доцент Б.С. КОЛУПАЕВ

Ведущее предприятие – Киевский технологический институт
легкой промышленности.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1975 г.

Защита состоится " ____ " _____ 1975 г. в 14 час.

на заседании Ученого Совета физико-математического факультета
Киевского государственного педагогического института имени
А.М. Горького /252 030, Киев -30, ГСП, ул. Пирогова, 9/

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале
института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

кандидат физико-математических наук,

д о ц е н т

И.И. ТЫЧИНА

К важным задачам молекулярной физики относится решение вопросов о внутренних причинах, определяющих теплофизические свойства / ТФС / высокомолекулярных соединений, а также установление закономерностей процесса теплопереноса в полимерах.

Необходимость решения таких вопросов, кроме их большого теоретического значения, определяется также настоятельной потребностью развития многих отраслей современной техники, в которых эксплуатация полимерных изделий сопровождается ужесточением тепловых режимов. Актуальность исследования ТФС полимеров связана с тем, что совокупность специфических ценных свойств полимеров стимулирует бурное развитие их производства и обеспечивает широкое применение полимеров во все новых областях народного хозяйства.

В Советском Союзе в 1970 г. производство пластических масс составило 2,65 млн. т. Директивами XXIV съезда КПСС намечено дальнейшее значительное возрастание выпуска полимерных материалов, производство которых в 1975 году увеличится примерно в два раза.

Для интерпретации результатов исследований ТФС полимеров большое значение имеют фундаментальные результаты, полученные в работах советских ученых В.А.Каргина, Г.Л.Слонимского, В.В.Коршака, Ю.С.Липатова, С.Н.Френкеля, В.Е.Гуля, Г.М.Бартенева, Т.И.Соголовой, Г.П.Андриановой и др., в которых установлена определяющая роль надмолекулярных структур в проявлении физических свойств полимеров. Изучению ТФС полимеров способствуют также исследования последних лет, посвященные возможности регу-

лирования надмолекулярной структуры полимеров различными способами, в том числе введением наполнителей, термообработкой и пр. Огромное значение для дальнейшего развития физики полимеров имеют успехи в изучении релаксационных явлений в высокомолекулярных телах, позволяющие многие физические свойства полимеров связывать с набором релаксационных процессов, обусловленных тепловым движением различных кинетических единиц / от участков макромолекул до элементов надмолекулярной структуры /.

Таким образом в изучении ТФС полимеров появляются возможности выяснения взаимосвязи между молекулярной и надмолекулярной структурой вещества и его ТФС, а также возможность истолкования экспериментальных теплофизических параметров на основе молекулярно-кинетических представлений.

Несмотря на огромный интерес к проблеме, имеющиеся в литературе сведения о ТФС полимеров часто не содержат анализа полученных результатов, которые, в свою очередь, могут носить противоречивый характер. Эти сведения указывают на то, что в настоящее время не установлены обобщающие закономерности поведения теплофизических коэффициентов / ТК / полимеров и их взаимосвязь с внутренней природой исследуемых зависимостей. На наш взгляд, в настоящее время наметились такие основные направления дальнейшего исследования ТФС полимерных материалов.

1. Установление связи ТФС со структурой полимеров, структурными дефектами, а также фазовым состоянием исследуемого материала.

2. Рассмотрение взаимосвязи ТФС полимеров с механическими и другими свойствами, проводимое на основе молекулярной подвижности твердых полимеров.

3. Интерпретация ТФС полимерных материалов с привлечением особенностей их молекулярного строения.

Все вышеуказанные направления объединены общей задачей установления количественных связей между составом, структурой / на различных уровнях ее организации / и ТФС полимеров.

В задачу наших исследований входило, с одной стороны, получение систематических экспериментальных сведений о влиянии различных факторов на ТФС кристаллических полиамидов, а с другой - проведение интерпретации полученных экспериментальных теплофизических параметров на основе структурных особенностей полиамидов, а также при использовании достижений в изучении релаксационных свойств полимеров.

Задачей нашей работы являлось также изучение на основании экспериментальных результатов и при использовании достижений в исследовании теплопереноса в диэлектриках и композиционных материалах различных подходов для выяснения особенностей теплопереноса в ненаполненных и наполненных полиамидах.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и общих выводов. Кроме того, работа содержит список использованной литературы, 52 рисунка и 6 таблиц.

I

Первая глава содержит имеющиеся в литературе сведения, явившиеся предпосылкой и обоснованием проведенных нами исследований ТФС некоторых полиамидов.

В этой главе рассмотрены теоретические сведения о механизме переноса тепла в диэлектриках в зависимости от их структурного состояния и рассматриваемого температурного интервала. Исходя из фоновой теории решеточной теплопроводности твердых тел, в основе наших исследований использовались следующие по-

ложения. При высоких температурах, т. е. когда отклонения атомов из положения равновесия существенны для ангармонических членов в разложении энергии колебаний в ряд по атомным смещениям, теплоперенос в диэлектрике определяется как результат фонон-фононного взаимодействия, так как нормальные процессы и процессы переброса, связанные с действием ангармонических сил, преобладают в данной температурной области.

Проведенное рассмотрение показало, что химический состав и структура полимеров, взаимосвязанные с внутримолекулярными и межмолекулярными взаимодействиями, посредством энергетических и кинетических факторов влияют на теплофизические свойства полимеров.

Рассмотрены морфологические особенности кристаллизующихся полимеров, условия формирования и способы регулирования их надмолекулярной структуры. Сделан вывод, что интерпретацию экспериментальных результатов по теплофизическим свойствам кристаллизующихся полимеров успешно можно проводить на основе модели дефектного кристалла, наряду с широко используемой двухфазной моделью полимера.

Анализ опубликованных работ по ТФС ненаполненных и наполненных полимеров позволил сделать вывод, что изменение теплофизических свойств полимеров в области стеклования-размягчения необходимо связывать со структурными особенностями их кристаллического или аморфного состояния. Такой подход особенно важен для полимерных композиций, так как имеющиеся результаты исследований указывают на то, что такие в отдельности взятые показатели как процентное содержание, форма и размер частиц, природа

поверхности и пр. вряд ли являются характеристиками эффективности наполнителя, а характер изменения ТТС полимерной композиции определяется суммарным действием особенностей наполнителя / его теплопроводностью, формой частиц и пр./, и в настоящее время трудно выделить из суммы составную часть, связанную с каким-либо фактором.

Анализ опубликованных сведений дает основание считать, что одним из дальнейших возможных путей исследования ТТС полимерных материалов выше области стеклования является отыскание и изучение для характеристики ТТС такого показателя, который отражал бы суммарные структурные особенности состояния полимерного тела и их изменения при температурном воздействии. Выбор такого показателя должен при этом предусматривать сравнительно нетрудное его экспериментальное определение. В работе изучалась возможность использования в первом приближении в качестве такого обобщающего структурного показателя коэффициента теплового расширения полимеров.

II

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Приведено обоснование выбора объектов исследования, рассмотрены особенности их структуры и физико-химических свойств.

В настоящее время в промышленности и в лабораториях получают разнообразные виды полиамидов, свойства которых существенно зависят от исходного сырья, вида и степени превращения, введенных наполнителей и пр. Чтобы получить информацию о возможности целенаправленного изменения ТТС полиамидов в зависимости от условий их получения, в качестве объектов исследований были взяты такие промышленные полиамиды как капрон марки ВТУ УХИ 69-58 и капролон В_I, а также лабораторный капрон. Лабораторный капрон

был получен методом гидролитической полимеризации капролактама в условиях различных времен и количеств инициатора полимеризации.

Выбору этих полиамидов, помимо их широкого практического применения, способствовала также возможность использовать при интерпретации теплофизических свойств многочисленных, надежных и достоверных результатов исследований различных других свойств полиамидов, связанных с молекулярными и надмолекулярными особенностями структуры.

В качестве наполнителей были использованы графит, дисульфид молибдена, черкасские палыгорскит и гидрослюда, медь, кобальт и свинец.

Полимеризация лабораторного капрона протекала в открытых пробирках в токе инертного газа. Для этих образцов капрона вискозиметрическим методом определялся молекулярный вес, при помощи интерферометра ИТР-2 находилось количество оставшегося мономера.

Образцы на основе промышленного капрона получали методом горячего прессования полимера на специальной установке, позволяющей задавать и воспроизводить определенный температурный режим линейного нагрева полимера, выдержку его при некоторой температуре, а также определенные условия охлаждения образцов.

К объектам исследований относились образцы капролона, ненаполненного и наполненного в процессе полимеризации графитом и дисульфидом молибдена.

Наряду с этим был также исследован капролон, в который были введены экструдированием в атмосфере азота лиофилизированные полимером высокодисперсные частицы металлов / меди, свинца и кобальта /, полученные восстановлением их из форматов в

среде олигомера капроамида. Таким образом были получены образцы, представляющие собой металлополимеры на основе капролона.*

Исходя из рассмотрения имеющихся методов измерения ТК полимеров, в наших исследованиях коэффициенты тепло- и температуропроводности измерялись динамическим методом монотонного разогрева, разработанным Г.Н.Дульневим, Е.С.Платуновым и В.В.Курепиным; удельная теплоемкость исследовалась методом теплового анализа, разработанного Ю.П.Барским.

Для выяснения структурных особенностей твердого состояния полиамидов и их изменений при температурном воздействии использовались методы дилатометрии и термомеханики, позволяющие исследовать процессы перестройки молекулярной структуры, стеклования, кристаллизации и пр. В связи с этим были сконструированы и изготовлены экспериментальные установки для измерений термического расширения и деформаций полимерных образцов от температур хрупкости до расплава с автоматической записью результатов измерений на электронном потенциометре ЭПИ-09. В основе измерений на установках использован высокочувствительный резонансный метод, который позволил фиксировать изменение на 1 мкм линейных размеров образцов.

В ряде случаев отличительные структурные особенности полиамидов, модифицированных наполнителями, оценивались методами дифференциального термического анализа /на дериватографе системы Ч.Паулик, И.Паулик и Л.Эрден/, ИК-спектроскопии /на ИК-спектрографе "ИР-20" / и электронной микроскопии / изучением угольно-хромовых реплик с поверхности шлифов образцов на

* Автор выражает большую благодарность Н.Е.Харитинич за помощь, оказанную при получении образцов лабораторного капрона и металлополимеров на основе капролона.

электронном микроскопе УЭМВ-100В /.

При исследованиях также использовались установка для объемной дилатометрии полимеров /определялась температурная зависимость удельного объема полимера/ и установка для определения скорости распространения ультразвука методом ударного возбуждения.

III

В третьей главе приводятся и обсуждаются на основе структурных особенностей результаты экспериментальных исследований некоторых теплофизических свойств вышеуказанных ненаполненных и наполненных полиамидов.

В настоящее время имеются исследования о корреляции между структурой кристаллических полимеров и их ТФС. В нашей работе был использован новый подход для изучения ТФС полимеров, представляющий собой попытку выяснить взаимосвязь между суммарными структурными особенностями твердого состояния тела и его теплофизическими свойствами. С этой целью было взято следующее уравнение состояния полимерных тел :

$$(P + \Pi)(V - v) = \frac{RT}{\mu}$$

где P - внешнее давление; V - удельный объем; T - абсолютная температура; R - газовая постоянная; Π - внутреннее давление; v - удельный объем при абсолютном нуле; μ - молекулярный вес "структурной" единицы полимера или полимерной композиции.

Нами был исследован для полиамидов характер изменения удельного объема / или плотности / с температурой, который указал на изменение интенсивности молекулярного взаимодействия / для характеристики последнего использовалась связанная с плотностью

энергии когезии величина Π /. Полученные результаты для области стеклования-размягчения находятся в хорошем соответствии с молекулярным и релаксационным механизмами стеклования.

Исходя из выражения для коэффициента термического объемного расширения α_v

$$\frac{1}{\alpha_v} = T + \frac{4\theta}{R}(p + \Pi),$$

для характеристики состояния полиамидов и его изменения в области стеклования-размягчения нами проведено исследование теплового расширения образцов, отличающихся условиями получения, температурами термической обработки, естественным старением, вторичной переработкой, различным образом наполненных, а также металлополимеров на основе капролона. Проведен детальный анализ полученных результатов во взаимосвязи с морфологическими, термодинамическими и кинетическими особенностями полимера. Исследования зависимостей $\alpha = F(T)$ показали, что их можно использовать для оценки суммарных структурных особенностей ненаполненных и наполненных полиамидов в высокоэластическом состоянии.

Технические возможности экспериментальной установки для исследования термомеханических свойств полимеров, особенности методики проведения исследований на ней позволили широко использовать термомеханические кривые при изучении особенностей ТФС полиамидов. Получены и проанализированы температурные зависимости деформации полиамидов в области стеклования-размягчения. При рассмотрении особенностей деформации были использованы различные подходы: на основе модели дефектного кристалла, модель находящихся в однородной аморфной матрице кристаллических элементов, соединенных гибкими связями в единое целое и пр. Различные подходы, дополняя друг друга, позволили на основании

термомеханических исследований охарактеризовать те структурные особенности полиамидов, которые связаны с высшими уровнями надмолекулярной организации, а также обусловленные имеющимися в полимере разнообразными дефектами. Термомеханические исследования находятся в соответствии с dilatометрическими измерениями: в частности, подтверждают релаксационный характер изменения удельного объема полимера при переходе его в область размягчения и т. д.

Изучена возможность использования теплоемкости полиамидов в качестве чувствительной характеристики структурных особенностей их твердого состояния. Детальное теоретическое рассмотрение и экспериментальные результаты полученных зависимостей $C_p = F(T)$ указывают на то, что измеренная теплоемкость определяется усредненным молекулярным движением по всевозможным частотам от очень низких до оптических, причем каждая из составляющих теплоемкости сложным образом зависит не только от структуры полимера, но и от температуры. Получены и проанализированы для некоторых полиамидов зависимости $C_p = F(T)$ в температурной области 163–493 °К. На основании результатов по теплоемкости рассмотрены особенности плавления полиамидов с учетом изученных при dilatометрических и термомеханических исследованиях кинетических, морфологических и термодинамических факторов.

IV

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию механизма теплопереноса и влияния на него различных факторов в ненаполненных и наполненных полиамидах.

В настоящее время трудности в изучении теплопереноса в полимерных материалах связаны с отсутствием теории этого процесса,

позволяющей выделить основные факторы, которые оказывают решающее влияние на теплопроводность и другие теплофизические свойства. Сложный характер структуры кристаллических полимеров, сочетающей в себе морфологические элементы с различными степенями упорядоченности макромолекул, требует осторожного применения к ним основных положений теплопереноса в низкомолекулярных диэлектриках, так как механизм теплопереноса существенно различается для кристаллической структуры и для неупорядоченной системы. Можно считать, по аналогии с теплопроводностью композиционных материалов, что для теплопереноса в полимерах важно учитывать такие характеристики как размер элементов структуры, способ их размещения / величина поверхности соприкосновения/, форма элементов и пр. Влияние этих факторов в области низких температур, когда гибкость молекул заморожена, может оказаться определяющим для величины и характера изменения теплофизических параметров. При высоких температурах / выше области стеклования /, когда гибкость молекул значительна, роль структурных особенностей уменьшается. Исследования, изложенные в главе III, указывают на то, что для полиамидов в области стеклования-размягчения определяющее значение для теплопереноса могут иметь те особенности структуры твердого состояния полимера, которые связаны с его химическим строением.

Проведены исследования температурной зависимости теплопроводности некоторых полиамидов. При обсуждении экспериментальных значений коэффициента теплопроводности λ широко использовались литературные сведения, а также рассматривались различные подходы при анализе λ : на основе двухфазной модели полимера, модели дефектного кристалла и пр. Рассмотрена возможность взаимосвязи механических релаксационных свойств полиамидов и их

теплопроводности / температурная зависимость /. Сопоставление результатов и сведений говорит о том, что обычно проводимое рассмотрение теплопроводности полиамидов на основе усредненной сегментальной подвижности, по-видимому, соответствует дебаевскому представлению кристаллического тела упругим континуумом и позволяет таким образом характеризовать длинноволновую часть акустического спектра колебаний. В нашем же случае, видимо, ответственный за теплопроводность молекулярный механизм локализован в кристаллитах, для которых подвижность сегментов молекулы проявляется при температурах ниже интервала плавления кристаллитов, приводя иногда к изменению кристаллической модификации и к ослаблению кристаллических связей. Рассматривая зависимость $\lambda = F(T)$, для полиамидов как для кристаллических тел можно воспользоваться выражением для фоновой теплопроводности, вызванной только процессами переброса при температурах выше дебаевской: $\lambda_p \sim \theta_D / T$. Проведенные расчеты показали, что в области стеклования-размягчения θ_D ниже, чем 273 °К.

Изучая возможность взаимосвязи теплопроводности с макроскопическими параметрами, была рассмотрена величина $\bar{\ell} = \frac{3\lambda}{C \cdot v_z}$ / где C - теплоемкость единицы объема, v_z - скорость распространения звука /. Для полиамидов, как и для других полимеров, $\bar{\ell}$ имеет порядок межатомных расстояний / например, капролон при 300 °К имеет $\bar{\ell}$ около $4 \cdot 10^{-10}$ м / и почти не зависит от температуры. Это позволяет при рассмотрении теплопроводности воспользоваться энергетическим обменом между соседними атомами или атомарными группами. При этом можно использовать механизм теплопроводности, предложенный А.Ф.Иоффе, описывающий основную часть колебаний не дебаевским спектром для сплошной среды, а

спектром колебаний коротких волн, группирующихся вокруг двух-трех максимумов. Процесс теплопереноса при этом определяется обменом квантами энергии между соседними атомами, вероятность которого тем больше, чем меньше разница в частотах колебаний атомов. При ангармоническом взаимодействии частоты колебаний атомов будут связаны с их амплитудами и таким образом будут изменяться с ростом температуры. Т. е. наблюдаемое уменьшение теплопроводности полиамидов определяется нарушением резонанса колебаний атомов. Для полимеров такой механизм теплопроводности имеет особое значение, так как позволяет, при прочих равных условиях, связывать величину теплопроводности с химическим строением молекулы. Исследовано влияние на теплопроводность термообработки полиамидов.

Анализ полученных экспериментальных результатов, исходя из представлений кристаллического полимера двухфазной моделью, не дал соответствия между рассчитанными и измеренными значениями λ . По нашему предположению, это объясняется следующими обстоятельствами. Двухфазная модель не соответствует кристаллической структуре полиамидов, а для теплопереноса в них существенно наличие в полимере набора структурных образований с различными уровнями упорядоченности внутри них. Обычно используемая при характеристике теплопереноса в полимерах такая величина как "степень кристалличности", являясь неоднозначной интегральной оценкой структуры материала, требует при рассмотрении величины λ различных образцов полиамидов также учета числа и размеров структурных образований и т. д. При различных условиях термообработки изменяются не только условия кристаллизации и связываемая с этим степень кристалличности полимера, а также и состояние метастабильного равновесия. Образовавшиеся

в результате термических условий внутренние напряжения и дефекты изменяют константы в разложении потенциальной энергии тела в ряд по атомным смещениям из положения равновесия и таким образом влияют на теплоперенос. Подтверждением вышесказанного, помимо проведенного изучения ТТС полиамидов при дилатометрических, термомеханических и других исследованиях, явились измерения теплопроводности полиамидных образцов, прошедших естественное старение. К причинам, вызывающим изменения ТТС полиамидов при старении, можно отнести релаксацию имеющихся напряжений, которая совместно с влиянием влаги, температуры и пр. определяет характер старения образца, и в результате чего изменение степени неравновесности системы влечет за собой структурные изменения.

Исследовалось влияние молекулярного веса и низкомолекулярных примесей на теплопроводность полиамидов. Для теплопроводности полимеров в настоящее время не установлена однозначная зависимость от молекулярного веса. Для капрона, молекулярный вес которого изменялся от 18 500 до 35 000, полученные результаты указывают на некоторое увеличение величины λ /например, при 343°К $\lambda_{18\,500} = 0,27$ Вт/м.град, а $\lambda_{35\,000} = 0,30$ Вт/м.град /. Влияние молекулярного веса можно связывать с изменением условий кристаллизации; можно также считать, что увеличение длины цепей до определенного предела способствует увеличению точек соприкосновения между соседними молекулами, способствуя тем самым теплопереносу. При исследованиях выяснилось, что увеличение низкомолекулярных примесей способствует снижению теплопроводности при высоких температурах. Результаты термомеханических и дилатометрических исследований указывают на то, что это связано со снижением межмолекулярного взаимодействия меж-

ду цепями.

Исследовалась теплопроводность наполненных полиамидов. Полученные результаты подтвердили, что определяющим фактором для теплопроводности наполненных полимеров при концентрациях наполнителя 1-25 % вес. является структурное изменение полимера под влиянием наполнителя, и что структурообразующее действие наполнителя на поликапроамид проявляется при концентрациях до 1% от веса полимера. Отличия условий теплопереноса в полимерных композициях, по сравнению с ненаполненным полимером, связаны со следующими обстоятельствами. В наполненном полимере изменяются все показатели структурного состояния полимера / размер, форма и характер надмолекулярных образований и пр./, в том числе такой важный для ТФК показатель, как спектр упорядоченности структуры. Поверхность раздела полимера с наполнителем изменяет подвижность и упаковку макромолекул и их частей, т. е. изменяет структурные и энергетические особенности твердого состояния приповерхностного слоя полимера. При получении блочных образцов полимерных композиций на границе раздела фаз полимер-наполнитель возникают внутренние напряжения, связанные с различием в коэффициентах термического расширения полимера и наполнителя. При изучении ТФК в ходе температурного воздействия необходимо принимать во внимание широкий набор времен релаксации, характер которого может измениться при наполнении.

В связи с этим ТФК наполненных полиамидов рассматривались как усредненные величины, которые определяют как свойства полимера, так и влияние наполнителя. Может показаться, что сложные структурные особенности полимеров совместно с присутствием наполнителя делают процесс переноса тепла в полимерных композициях не поддающимся анализу. Выяснено, что в определенной степени

Таблица

Полимерная композиция /капролон с графитом/	Эксперимен- тальное зна- чение λ /вт/м·град/	Расчетные значения λ /вт/м·град/						
		Ф-ла I при $\lambda_n =$ $= \lambda(kn + 0\%fp)$	Ф-ла I при $\lambda_n =$ $= \lambda(kn + 1\%fp)$	Ф-ла 5 при $\lambda_n =$ $= \lambda(kn + 0\%fp)$	Ф-ла 5 при $\lambda_n =$ $= \lambda(kn + 1\%fp)$	Ф-ла 2	Ф-ла 3	Ф-ла 4
КЛ+ 1% Гр.	0,50	0,39	0,49	0,40	0,50	0,63	0,39	0,49
КЛ+ 3% Гр.	0,41	0,35	0,48	0,41	0,52	0,91	0,36	0,49
КЛ+ 5% Гр.	0,58	0,42	0,52	0,43	0,54	1,20	0,35	0,50
КЛ+10% Гр.	0,60	0,48	0,55	0,46	0,58	1,93	0,27	0,52
КЛ+15% Гр.	0,50	0,45	0,53	0,49	0,62	2,66	0,17	0,48
КЛ+20% Гр.	0,58	0,53	0,62	0,54	0,66	3,54	0,26	0,64
КЛ+25% Гр.	0,52	0,50	0,64	0,59	-	4,41	0,21	0,68

Примечание: исследовались образцы, вырезанные из блочного промышленного капролона, для которого допустимо наличие пор

оценивать особенности теплопереноса в композиции можно при сопоставлении экспериментальных величин ТКК с расчетными значениями, используя для полимеров различные модельные представления многокомпонентных веществ. На основе дилатометрических, термомеханических и других исследований был сделан вывод, что при моделировании теплопроводности полиамидных композиций существенным фактором может стать учет микро- и макродефектности образцов. Для расчетов были использованы следующие выражения для эффективной теплопроводности трехкомпонентного материала:

$$\lambda = \frac{\lambda_n v_n + \lambda_n v_n \frac{3\lambda_n}{2\lambda_n + \lambda_n} + \frac{3\lambda_n}{2\lambda_n + \lambda_r} \lambda_r v_r}{v_n + v_n \frac{3\lambda_n}{2\lambda_n + \lambda_n} + \frac{3\lambda_n}{2\lambda_n + \lambda_r} v_r} \quad / 1 /$$

$$\lambda = v_n \lambda_n + v_r \lambda_r + (1 - v_r - v_n) \lambda_n \quad / 2 /$$

$$\lambda = \left[\frac{v_n}{\lambda_n} + \frac{v_r}{\lambda_r} + \frac{1 - v_r - v_n}{\lambda_n} \right]^{-1} \quad / 3 /$$

$$\lambda = \lambda_n v_n \lambda_r v_r \lambda_n^{1 - v_r - v_n} \quad / 4 /$$

а также $\lambda = \lambda_n [(1 + 2v_n)/(1 - v_n)]$, при $\lambda_n \ll \lambda_n$ / 5 /
Где v_n и v_r - объемное содержание наполнителя и пор; λ_n , λ_r и λ_n - теплопроводность, соответственно, наполнителя, газа и ненаполненного полимера. Объемное относительное содержание пор в образцах находилось из выражения: $v_r = 1 - \frac{\rho}{\rho_n} m_n - \frac{\rho}{\rho_n} m_p$, где ρ , ρ_n и ρ_p - плотность образца, наполнителя и полимера; m_n и m_p - весовые содержания наполнителя и полимера в материале.

В таблице представлены экспериментальные и расчетные значения λ для капролона, наполненного графитом.

Приведены результаты экспериментального изучения температуропроводности, ее изменение с температурой при различном количестве наполнителя.

Результаты исследования и общие выводы.

1. Проведенные исследования показали, что интерпретацию экспериментальных результатов по теплофизическим свойствам полиамидов существенно лучше проводить на основе модели дефектного кристалла, рассматривая определяющим фактором для характеристики ТТС структурные особенности полимерного тела, в отличие от ранее используемой двухфазной модели аморфно-кристаллического полимера, для которой рассматривалась сегментальная подвижность. Такой подход позволил глубоко и всесторонне объяснить полученные экспериментальные зависимости ТТС полиамидов.

2. Анализ имеющихся в литературе сведений указал, а наши исследования подтвердили возможность использования при изучении взаимосвязи между "суммарными структурно-энергетическими" особенностями полимерной системы и ее ТТС следующего уравнения состояния полимерных тел:

$$(p + \Pi)(V - \theta) = \frac{RT}{4}$$

3. В результате экспериментальных исследований установлено, что коэффициент термического расширения α может достаточно полно характеризовать молекулярно-структурные особенности полимерной системы. Исследована зависимость $\alpha = F(T)$ полиамидных образцов, отличающихся условиями получения, термической предисторией, введенными наполнителями и пр. в области температур между стеклованием и плавлением. С учетом особенностей молекулярного и релаксационного механизмов стеклования рассмотрено изменение при температурном воздействии состояния полиамидных систем в области стеклования-размягчения.

Результаты изучения коэффициента термического расширения показали, что его величину нельзя использовать для однозначной характеристики теплопереноса или какого-либо теплофизического

свойства полиамидов, так как его температурное поведение определяется суммарным влиянием морфологических, термодинамических и кинетических факторов, каждый из которых различным образом влияет на ТГС.

4. Создана установка и разработана методика для проведения термомеханических исследований полимерных материалов с учетом возможных внутренних напряжений и структурной неоднородности по глубине блочного полимера. Установка позволяет снимать термомеханические кривые полимерных образцов малых размеров от температур жидкого азота до расплава при автоматической записи результатов измерений с помощью электронного потенциометра ЭПМ - 09.

5. Получены и детально рассмотрены термомеханические кривые полиамидных образцов, отличающихся молекулярным весом, наполнением и пр. Выяснено, что различные подходы, например, основанные на модели дефектного кристалла или представляющие полимер в виде находящихся в однородной полимерной матрице кристаллических элементов, соединенных гибкими связями в единое целое, дополняя друг друга, позволяют при рассмотрении деформируемости полиамидов охарактеризовать те структурные особенности полимера, которые связаны с высшими уровнями его надмолекулярной организации, а также обусловленные имеющимися в полимере разнообразными дефектами. Исследования позволяют считать, что хотя структура образцов характеризуется широким распределением по степени и характеру упорядоченности, связываемая нами с термомеханическими особенностями образца молекулярная подвижность будет определяться локальной неоднородностью полимерного материала: дефектами, вызванными кристаллизацией, усадкой, наличием твердой поверхности; рыхлостью упаковки макромолекул в поверхностном

слое границы раздела полимер-наполнитель и пр.

6. Проведенные dilatометрические, термомеханические и калориметрические исследования показали, что эти методы имеют избирательную чувствительность к протекающим при нагревании явлениям. Дополняя друг друга, эти исследования дали информация, хорошо коррелирующую с термогравиметрическими, ИК-спектроскопическими и акустическими измерениями, которая отражает суммарное структурное состояние полиамидов при температурных изменениях, а также позволяет получить сведения о механизме явлений, происходящих при этих изменениях. Экспериментальные результаты соответствуют современным представлениям о надмолекулярной организации полимеров, а также отражают процессы структурных изменений, происходящих при нагревании на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Полученные экспериментальные результаты, каждый в отдельности и все вместе, являются характеристикой теплофизических свойств исследованных полиамидов, а также существенно способствуют изучению теплопереноса в них.

7. Исследован характер температурной зависимости коэффициента теплопроводности некоторых ненаполненных и наполненных полиамидов. Рассмотрены и использованы различные подходы для выяснения механизма теплопроводности кристаллизующихся полимеров, в частности, полиамидов. Внясно, что процесс теплопереноса в полиамидах при температурах выше стеклования наиболее приемлемо рассматривать на основании механизма теплопроводности, предложенного А.Ф.Лоффе, согласно которому основная часть колебаний описывается не дебаевским спектром для сплошной среды, а спектром колебаний коротких волн. В этом случае процесс теплопереноса определяется обменом квантами энергии между соседними атомами, вероятность которого посредством частот, ангармони-

ческого взаимодействия между атомами и т. д., связана со структурными особенностями кристаллического состояния полимера.

8. Проведены исследования для выяснения влияния на теплоперенос в полиаидаах различных факторов: термообработки, молекулярного веса, низкомолекулярных примесей и пр.

Использував последние достижения в исследовании проблем теплопереноса в твердых многокомпонентных веществах, к полимерным композициям нами были применены формулы для трехкомпонентных систем. Сопоставление экспериментальных величин λ и рассчитанных на основании модельных представлений показало, что успешному изучению особенностей теплопереноса в полимерных композициях способствует учет макродефектности полимерной системы и принятие во внимание изменений теплопроводности полимера за счет тех структурных изменений, которые произошли при введении, например, в поликапроамид до 1% весовых наполнителя.

9. Особое внимание при исследовании теплофизических свойств полиамидов в нашей работе отведено изучению такого важного промышленного материала как капролон, наполненный антифрикционными наполнителями / графитом и дисульфидом молибдена /. Полученные результаты можно использовать при решении ряда практических задач, возникающих при эксплуатации полимеров.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на республиканских семинарах, организованных Республиканским Домом экономической и научно-технической пропаганды "Новые материалы в машиностроении" / Киев, апрель 1972 г. / и "Применение прогрессивных полимерных материалов в машиностроении и приборостроении" / Киев, октябрь 1974 г. / ;

на конференциях молодых ученых /Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев, май 1973 г. и июнь 1974 г./; на Всесоюзной научной конференции по химии и физике полимеров /Нальчик, май 1973 г./; на научных конференциях КГПИ им. А.М.Горького /Киев, 1973 и 1974 гг. /.

По диссертации опубликованы следующие работы :

1. В.М.Барановский, В.В.Левандовский, Д.Д.Христовоз, В.П.Дущенко, В.Н.Кубрушко, Исследование влияния структуры на термическое расширение некоторых кристаллических полимеров, сб. "Физика твердого тела", КГПИ им. А.М.Горького, Киев, 1972, стр. 143.

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

3. В.М.Барановский, В.Н.Кубрушко, Д.Д.Христовоз, В.П.Дущенко, Исследование теплофизических свойств ненаполненного и наполненного поликапроамида, "IV симпозиум ПОЛИМЕРЫ 73, Варна, 4-6.X.1973 г.", Доклады, стр. 22.

4. В.М.Барановский, В.П.Дущенко, В.Н.Кубрушко, Н.И.Шут, Н.Е.Харитинич, Э.В.Грищенко, Исследование теплофизических свойств полиамидов и других кристаллизующихся полимеров, содержащих наполнители, Тезисы докладов. "Научная конференция по химии и физике полимеров", Нальчик, 1973 г., стр. 127.

5. В.Н.Кубрушко, В.М.Барановский, В.П.Дущенко, В.В.Лапинский, С.Б.Сукачев, Автоматизированная установка для исследования термомеханических свойств полимеров, Технология и организация производства, №4, 1974, стр. 53.

6. В.М.Барановский, В.Н.Кубрушко, Л.В.Барыбина, Г.А.Бобровников, С.Ф.Иршоенко, Влияние антифрикционных наполнителей на теплофизические свойства капролона, сб. "Актуальные вопросы физики твердого тела", КГПИ им.А.М.Горького, Киев, 1973, стр. 151.

7. В.М.Барановский, В.Н.Кубрушко, В.П.Дуценко, Н.Н.Круглицкий, В.В.Лапинский, Термомеханические свойства капрона, модифицированного каолинами, сб. "Актуальные вопросы физики твердого тела", КГПИ им.А.М.Горького, Киев, 1973, стр. 157.

8. В.Н.Кубрушко, В.А.Воловенко, В.М.Барановский, Влияние молекулярного веса на теплофизические свойства капрона и металлополимеров на его основе, "Поверхностные явления в дисперсных системах", вып. 3., "Наукова думка", Киев, 1974, стр. 277.

9. В.М.Барановский, В.Н.Кубрушко, В.П.Дуценко, Д.М.Карпинос, В.С.Клименко, Исследование влияния старения и наполнителей на теплофизические свойства композиций на основе полиамидов, сб. "Применение прогрессивных полимерных материалов в машиностроении и приборостроении", РДЭНТП, Киев, 1974, стр. 19.

10. В.М.Барановский, Л.В.Барыбина, В.Н.Кубрушко, Г.А.Бобровников, Влияние антифрикционных наполнителей на теплофизические свойства композиций на основе капролона, сб. "Новые материалы в машиностроении", РДЭНТП, Киев, 1974, стр. 22.

11. В.М.Барановский, В.Н.Кубрушко, Н.Н.Круглицкий, С.С.Пелишенко, Теплофизические и термомеханические свойства капрона, модифицированного каолинами, сб. "Теплофизика и теплотехника", вып. 28., "Наукова думка", Киев, 1974, стр. 124.

БФ І7ІІІ. Подписано к печати І7.ІІ 1975 года. Формат 60х84 І/І6.
Печ. л. І,75. Уч.-изд. л. І,15. Тираж 200. Заказ ІІ89а

ІІІІ УкрНИИТИ, Киев-І71, ул. Горького, 180.

