

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

В. С. Тютюченко

на правах рукописи

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕКОТОРЫХ НЕНАПОЛНЕННЫХ И НАПОЛНЕННЫХ
АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математи-
ческих наук

/ ОI.054 молекулярная физика/

КИЕВ - 1970

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313960

Работа выполнена в КИЕВСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ
им. А. М. ГОРЬКОГО

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук доцент В. П. ДУЩЕНКО

Официальные оппоненты:

заслуженный деятель науки УССР
доктор физико-математических наук
профессор А. З. ГОЛИК

кандидат физико-математических наук
доцент В. Н. ОЛЕЙНИКОВ

Диссертация направлена на отзыв в Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко.

Автореферат разослан " _____ 1970 г.

Защита состоится " _____ 1970 г.

на заседании Ученого совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького / Киев-150, Бульвар Т. Г. Шевченко, 22/24, Ученому секретарю совета /.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке КИПИ им. А. М. Горького.

Молекулярная физика, и в частности физика полимеров, является одной из важнейших областей современной физики. Развитие физики, химии и технологии высокомолекулярных соединений дало возможность создать новые синтетические материалы, которые по своим свойствам часто превосходят известные природные материалы, а в ряде случаев обладают совершенно новыми высокоэффективными свойствами.

Одна из современных задач молекулярной физики, в частности физики полимеров, заключается в установлении связи между физическими, в том числе и теплофизическими свойствами полимеров, их строением и составом.

Вопросы исследования физических свойств аморфных полимерных материалов в последнее время широко освещаются в периодической литературе, однако, работ, касающихся исследования теплофизических свойств и переноса тепла в полимерах очень немного. Такое положение в теплофизике полимеров нельзя считать нормальным, ибо как изготовление полимерных изделий, так и их использование главным образом в стеклообразном состоянии в преимущественном большинстве случаев связано с теми или иными тепловыми процессами. Кроме этого, экспериментальное исследование теплофизических свойств аморфных полимеров составляет фундамент для построения общей теории теплопроводности аморфных полимеров.

Не менее важным, но почти совершенно не изученным является вопрос о теплофизических свойствах наполненных аморфных полимеров. Применение наполнителей дает возможность направленно изменять физические свойства полимерных материалов. При этом достигается также значительная экономическая эффективность за

счет меньшего расхода полимерного компонента и использования дешевых наполнителей или армирующих добавок.

Исследование теплофизических свойств дает также ценную информацию об изменении структуры полимеров в результате взаимодействия его с наполнителем, что также представляет значительный интерес для молекулярной физики полимеров.

В связи с этим в диссертационной работе были поставлены следующие задачи:

1. Выбор наиболее надежных и простых в экспериментальном оформлении методов определения теплофизических свойств аморфных полимерных материалов при различных температурах.

2. Среди большого разнообразия аморфных полимерных материалов и используемых дисперсных наполнителей выбрать такие, которые позволяли бы выяснить влияние на концентрационные и температурные зависимости теплофизических свойств наполненных полимерных композиций:

а/ природы полимера, б/ его взаимодействия с наполнителем, в/ степени дисперсности и формы частиц наполнителя, г/концентрации наполнителя, д/соотношения теплофизических свойств полимера и наполнителей.

3. Получить информацию о возможности использования формул смешения для расчета коэффициента теплопроводности наполненных полимерных композиций, как типичных матричных гетерогенных систем.

4. Выяснить возможность использования фононной теории теплопроводности низкомолекулярных диэлектриков для интерпретации экспериментальных данных.

Диссертационная работа состоит из введения,

пяти глав, общих выводов, изложена на 135 страницах машинописного текста. Список цитированной литературы содержит 181 наименование. Экспериментальная часть иллюстрирована 48 рисунками и 4 таблицами.

В первой главе диссертационной работы на основании литературных источников рассмотрены вопросы морфологии и классификации полимерных молекул, а также современные представления о структуре аморфных полимеров.

Наличие длинных цепных молекул полимера должно, видимо, являться определяющим в специфике свойств таких веществ.

Для полимерных веществ характерно то, что наименьшей частицей, участвующей в каком-либо процессе, является не макромолекула, а элементарное звено, которое представляет собой остаток мономера, или участок цепи.

В соответствии с этим анализ теплофизических свойств полимеров необходимо проводить с учетом строения элементарных звеньев и способов их сочленения в единую макромолекулу.

К одной из главных специфических характеристик полимеров относят гибкость макромолекул, так как все важнейшие свойства макромолекул и целых полимерных систем, в том числе и теплофизические свойства, так или иначе связаны с гибкостью. Основными факторами, определяющими гибкость макромолекул, являются величина потенциального барьера вращения отдельных частей цепной макромолекулы, молекулярная масса полимера, размер боковых заместителей, частота пространственной сетки и внешние параметры — температура и др.

Известно, что в аморфных полимерах существует некоторая упорядоченность полимерных молекул. Образование упорядоченных надмолекулярных структур типа пачек и других является важным фактором, определяющим теплофизические свойства полимерных веществ.

Учитывая вышесказанное, становится понятным, что задачи построения общей теории теплопроводности аморфных полимеров и теоретической интерпретации их теплофизических свойств являются одними из труднейших в молекулярной физике. В настоящее время они далеки от разрешения и требуют дополнительных разносторонних экспериментальных исследований.

В настоящее время подавляющее большинство исследователей считают, что важнейшими физическими и химическими свойствами дисперсных наполнителей, определяющими результирующие свойства наполненных аморфных полимерных композиций, являются: размер, форма, кристаллическая структура, химический состав и состояние поверхности частиц наполнителя, их агрегирование в полимерной среде. При этом надо также учитывать возможные структурные изменения полимерной матрицы в результате взаимодействия полимера с поверхностью частиц дисперсных наполнителей. Однако в настоящее время сделать однозначные выводы о влиянии указанных характеристик наполнителей на теплофизические свойства наполненных полимеров пока не представляется возможным, так как в этом направлении исследования почти не проводились.

II.

Во второй главе приводится обзор современных представлений о теплопроводности кристаллических и аморфных твердых диэлектриков, а также критический

анализ работ по исследованию теплопроводности аморфных полимеров.

Процессы теплопроводности в твердых телах находятся в тесной связи со структурой и природой тела. Существенное влияние на теплопроводность в них оказывают температура, а также наличие различного рода примесей.

Для качественного пояснения теплопереноса в твердых диэлектриках может быть использована фононная теория Дебая и ее дальнейшие развития в трудах Пайерлса, Клеменса, Померанчука и др.

В работе приводится анализ возможных механизмов рассеяния фононов в реальных твердых телах и факторов, определяющих температурные зависимости удельной теплоемкости C_p , коэффициентов теплопроводности λ и температуропроводности α .

Анализ опубликованных работ по исследованию теплопроводности полимеров показывает, что существующие теории теплопроводности для низкомолекулярных веществ не могут в полной мере объяснить механизм теплопереноса в высокомолекулярных веществах.

В диссертации сделан вывод о необходимости дальнейшего накопления экспериментальных данных о теплофизических свойствах полимеров для вскрытия механизма тепловых процессов и создания теории теплопроводности полимеров и наполненных полимерных композиций, как типичных матричных гетерогенных систем.

III.

В третьей главе проведен анализ современных методов определения теплофизических свойств твердых тел применительно к полимерам, а также приводятся описания использованных в работе лабораторных установок

для экспериментального определения удельной теплоемкости, коэффициентов теплопроводности и температуропроводности наполненных аморфных полимерных композиций при различных температурах.

Анализ работ, посвященных исследованию температурной зависимости коэффициента λ полимерных материалов с использованием методов, основанных на стационарном тепловом режиме, показывает, что большим неудобством этих методов является длительность эксперимента. Длительное ведение опытов может обусловить необратимые структурные превращения в полимерах, что в свою очередь представляет большие трудности для анализа и интерпретации экспериментальных данных.

В этом отношении следует считать более рациональным в теплофизической метрологии полимеров использование методов, основанных на принципе нестационарного теплового режима.

В настоящей работе для исследований температурных и концентрационных зависимостей коэффициентов теплопроводности и температуропроводности полимеров был выбран динамический метод скоростных измерений, разработанный Е.С.Платуновым. Этот метод предполагает выбор условий опыта таким образом, что обработка результатов эксперимента производится по формулам квазистационарного теплового режима.

Относительная простота экспериментального осуществления метода и ведения опыта, обработки экспериментальных данных, а также тот факт, что этот метод является динамическим и скоростным, делают его вполне приемлемым для исследования теплофизических свойств полимерных материалов. При этом данный метод обладает возможностью мгновенного разогрева объектов

исследования при различных скоростях и обеспечить малые температурные перепады на образцах порядка 3-5 град. Последнее вполне допустимо для исследования теплофизических свойств полимеров в стеклообразном состоянии.

Измерения температурных зависимостей коэффициентов α и λ производились в температурном интервале 25-90°C на установках, изготовленных в лаборатории теплофизики Киевского государственного педагогического института им. А.М. Горького по чертежам, любезно предоставленным проблемной лабораторией тепловых измерений Ленинградского института точной механики и оптики. Регистрация показаний рабочих термометров α - и λ - калориметров производилась на диаграммных лентах самопишущих потенциометров ЭП-09.

Оценка качества работы прибора проведена путем измерения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности плавленного кварца, который в теплофизической метрологии принимают в качестве образцового материала. Наибольшие отклонения экспериментальных данных от литературных составляет при определении коэффициента $\lambda \pm 5\%$ и коэффициента $\alpha \pm 3\%$. Воспроизводимость результатов при определении коэффициентов λ и α соответственно составляет - 3% и 0,5%.

Для исследования температурной и концентрационной зависимости удельной теплоемкости нами была создана лабораторная калориметрическая установка /С -калориметр/, в основу работы которой положен принцип термографического анализа. Регистрация теплового потока, поступающего в образец, производится вне исследуемого вещества с использованием для этой цели теплоизоляционного керамического слоя, окружающего обра-

зец. В термографии этот принцип применен в работах А.Ф.Капустинского и Ю.П.Барского.

При этом линейный разогрев калориметра осуществляется с помощью специально сконструированного регулятора, который обеспечивал изменение напряжения питания нагревателя калориметра по заданной программе. Для регистрации показаний термопар и термопар калориметра была несколько видоизменена измерительная схема самопишущего потенциометра ЭП-0,9, что обеспечивало одновременную его работу в двух режимах разной чувствительности.

Путем математического анализа температурного поля в ограниченном цилиндре при граничных условиях третьего рода показано, что оптимальные условия для обеспечения радиального теплового потока в цилиндрическом образце обеспечиваются при соотношении высоты и радиуса цилиндра 4:1.

Оценка качества работы прибора проведена путем определения удельной теплоемкости плавленого кварца. Наибольшие расхождения опытных и экспериментальных данных составляет 2,3%. Воспроизводимость результатов - 0,5%.

IV.

В четвертой главе изложены принципиальные соображения относительно выбора объектов исследования /полимеров и наполнителей / и приведены их основные физико-химические и структурно-геометрические характеристики. Здесь же описаны способы подготовки объектов к исследованию / очистка полимеров путем пересадки, фракционирование и очистка наполнителей и др. / и изготовления наполненных полимерных композиций.

Для исследования теплофизических свойств аморфных линейных полимеров и их композиций были выбраны полиметилметакрилат ПММА и полистирол ПС, которые среди аморфных полимеров получили широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

Сходство ПММА и ПС в отношении жесткости макромолекул и линейного строения их цепей, с одной стороны, и значительное различие их химической природы, с другой стороны, делает эти полимеры весьма ценными при исследовании влияния различных факторов и добавок на теплофизические и другие свойства аморфных полимеров.

В качестве наполнителей использованы минеральные дисперсные наполнители: просяновский каолин с частицами несовершенной кристаллической структуры, порошок кварцевого песка двух фракций $d < 50$ мкм и $100 < d < 160$ мкм, безщелочное алюмоборосиликатное стекловолокно, нарезанное в виде цилиндриков с диаметром - 3 мкм и высотой 1000 мкм, алюминиевый порошок / размер частиц 130-140 мкм / и алюминиевая пудра.

Такой выбор полимерных материалов и наполнителей позволяют выяснить влияние природы полимера, его взаимодействия с наполнителем, степени дисперсности и формы частиц наполнителя, соотношений теплофизических свойств полимеров и наполнителей на температурные и концентрационные зависимости теплофизических свойств полимеров и их наполненных композиций.

У.

Пятая глава содержит результаты экспериментального исследования температурной и концентрационной зависимости удельной теплоемкости и коэффициентов теплопроводности и температуропроводности ПММА и

ПС и их наполненных композиций. Исследование удельной теплоемкости полимеров и их наполненных композиций проводилось в интервале температур 30-150°C. Расширение области температур исследования на область высокоэластического состояния обусловлено тем обстоятельством, что сам процесс перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое, температурный ход C_p в высокоэластическом состоянии, а также знание точного значения температуры стеклования исследуемых систем, которую можно определять по температурному ходу C_p , дает ценную информацию о внутренней подвижности кинетических элементов в полимерах и ограничении ее при взаимодействии полимера с поверхностью частиц наполнителя.

Результаты экспериментального исследования показывают, что C_p всех систем увеличивается при повышении температуры во всем интервале температур исследования, что связано с увеличением подвижности кинетических элементов макромолекул при нагревании.

Для стеклообразного состояния температурная зависимость C_p полимерных композиций может быть представлена эмпирическим уравнением вида $C_p = C_{p25} + \Delta c_{em} t$, для высокоэластического - $C_p = A + \Delta c_{в.э.} t$. При этом $\Delta c_{пс} > \Delta c_{ПММА}$, что связано с наличием массивного фенильного кольца в ПС.

Для ненаполненных ПММА и ПС $\Delta c_{в.э.} < \Delta c_{em}$, так как в высокоэластическом состоянии кинетические элементы макромолекул находятся в более свободном состоянии и дальнейшее увеличение их подвижности требует меньших тепловых воздействий. За счет поглощаемой энергии осуществляется главным образом перестройка ближнего порядка, которая в области высокоэластического состояния происходит непрерывно.

При повышении концентрации наполнителя n коэффициент $k_{\text{д.з.}}$ растет, что связано, видимо, с увеличением числа атомных групп макромолекул, непосредственно контактирующих с поверхностью твердых частиц наполнителя. Эти группы находятся в более заторможенном состоянии даже в результате чисто стерических затруднений по сравнению с таковыми в объеме полимера.

Переход полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит в температурной области Δt ст., характеризующий ширину спектра времен релаксации. При этом наблюдается значительное увеличение удельной теплоемкости ΔC_p его можно определить как своего рода потенциальный барьер расстекловывания, который характеризует энергетическое отличие двух состояний — стеклообразного и высокоэластического и зависит от общей заторможенности внутримолекулярных движений в этих состояниях /.

Значение Δt ст для ПММА больше таковых для ПС за счет наличия в ПММА элементов боковой цепи, в частности эфирных групп, которые не связаны непосредственно со скелетом макромолекул. Величины ΔC_p для ПС больше по сравнению с ПММА за счет наличия в ПС массивной фенильной группы и ее непосредственной связи с главной цепью макромолекулы.

Концентрационные зависимости Δt ст и ΔC_p полимерных композиций на основе ПММА проходят через максимум. Положения максимума и его величина зависят от взаимодействия полимера с твердой поверхностью частиц наполнителя и от дисперсности последнего. Чем меньше взаимодействие компонентов композиций и дисперсность наполнителя, тем максимум выражен менее резко.

Для наполненных систем на основе ПС наблюдает-

ся уменьшение ΔC_p при увеличении концентрации наполнителя. Степень этого уменьшения возрастает с увеличением дисперсности наполнителя. Величины ΔC_p зависят от общей заторможенности внутримолекулярных движений в стеклообразном и высокоэластическом состояниях и определяется способностью полимера к передаче действия поверхности частиц наполнителя на макромолекулярные цепи вглубь полимера, а также освобождением некоторых групп полимера вследствие уменьшения плотности упаковки макромолекул в граничном слое полимер-наполнитель. Соотношение этих факторов и определяет характер изменения $\Delta C_p(n)$.

В работе установлено несколько различное влияние минеральных наполнителей на концентрационные зависимости C_p для соответствующих пар полимер-наполнитель. Особенно резко это различие проявляется при наполнении каолином. В случае наполнения каолином ПММА вначале наблюдается / до 5% наполнения / резкое уменьшение C_p . Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя вплоть до 30% почти не приводит к изменению C_p . При введении каолина в ПС происходит равномерное уменьшение C_p с увеличением.

Введение порошка кварцевого песка как в ПС, так и в ПММА сопровождается равномерным уменьшением C_p с той лишь разницей, что кривизна функциональной зависимости $C_p(n)$ разная в зависимости от типа полимера, который выступает в роли связующего, и размера частиц наполнителя и увеличивается для исследованных систем в последовательности: ПС - порошок кварцевого песка $100 < \alpha < 160$ мкм, ПС - порошок кварцевого песка $\alpha < 50$ мкм, ПММА - порошок кварцевого песка $100 < \alpha < 160$ мкм, ПММА - порошок кварцевого песка $\alpha < 50$ мкм.

Изменение абсолютной величины C_p при увеличении n следует объяснить в первую очередь интенсивностью взаимодействия полимера с наполнителем. В случае ПММА резкое падение C_p при малых наполнениях каолином, конечно, нельзя объяснить только разницей теплоемкостей компонентов композиций. Оно вызвано сдвигом колебательного спектра скелета в сторону более высоких частот в результате связывания полимерного вещества на больших удалениях от твердой поверхности частиц наполнителя. Это возможно благодаря достаточно сильному взаимодействию ПММА с каолином, а также способностью ПММА к кооперированному движению структурных элементов. При содержании каолина порядка 5-10% наступает насыщение в изменении C_p . Такое положение может быть в том случае, когда освобождается достаточное количество кинетических единиц макромолекул в результате понижения плотности упаковки их в граничных слоях полимер-наполнитель. При этом эффект, который обуславливается связыванием одних структурных элементов макромолекул действием поверхности наполнителя, компенсируется эффектом, который обусловлен освобождением других при понижении плотности упаковки.

В высокоэластической области наблюдается равномерное уменьшение C_p при увеличении n , поскольку при этих температурах достаточно мало межмолекулярное взаимодействие и почти исчезает разрыхленная структура.

При введении порошка кварцевого песка в ПММА C_p уменьшается более равномерно, так как из-за меньшей дисперсности наполнителя и более слабого взаимодействия компонентов композиции уменьшается объем структурнопревращенного полимера в объеме при малых концентрациях и влияние разрыхления в области больших

концентраций наполнителя.

В наполненном ПС указанные факторы выражены еще слабее, поскольку в наполненных системах на основе ПС не проявляется кооперативность в движении структурных элементов и нет такого сильного взаимодействия компонентов композиций, как в системах на основе ПЭМА.

Таким образом, из исследований температурных и концентрационных зависимостей C_p непосредственно можно заключить, что наполнитель оказывает существенное влияние на состояние полимерных цепей. При этом это влияние в значительной мере определяется природой полимера, степенью взаимодействия в системе полимер-наполнитель, а также дисперсностью наполнителя.

В работе излагаются представления о характере теплопереноса в аморфных веществах, находящихся в стеклообразном состоянии.

Теплоперенос в ненаполненных полимерах в значительной степени зависит от структуры полимера в целом, степени упорядоченности структурных элементов в пределах одной макромолекулы и внутримолекулярной подвижности. Так как все эти факторы определяются свойствами и характеристиками отдельных цепных макромолекул, естественно положить, что за теплоперенос в полимерных телах ответственны макромолекулы. Благодаря наличию химических связей вдоль цепей они представляют собой своеобразные тепловые волноводы. При этом, из-за того, что ориентация сегментов макромолекул не зависит от расположения соседних участков, отдельные участки таких волноводов — элементарные волноводы могут быть расположены по-разному относительно теплового потока: параллельно, перпендикулярно и под углом.

В диссертации приведен анализ роли элементарных волноводов в общем процессе теплопроводности полимеров и возможных механизмов рассеяния теплового потока.

Исследования концентрационных зависимостей коэффициента полимерных композиций на основе ПММА и ПС показывают, что на значения коэффициентов λ систем значительное влияние оказывают структурные превращения полимерной матрицы, которые происходят под действием наполнителя.

Анализ результатов экспериментальных исследований позволяет сделать вывод, что теплопроводности наполненных полимерных композиций зависят от соотношений теплопроводностей полимера и наполнителя, контактного термического сопротивления, которое существует на границе раздела полимер-наполнитель. При этом теплопроводность самой полимерной матрицы не идентична теплопроводности ненаполненного полимера, что является прямым следствием изменения структуры полимера под действием наполнителя, а наличие контактного термического сопротивления обусловлено цепным строением полимерной матрицы и границей раздела полимер-наполнитель.

Относительное изменение коэффициента λ полимерных композиций зависит от интенсивности взаимодействия компонентов, природы полимера и особенно от способности его к кооперированному движению структурных элементов, степени дисперсности наполнителя, так как эти факторы определяют относительное изменение коэффициента λ полимерной матрицы, а также контактное термическое сопротивление. Теплопроводность наполнителя также оказывает влияние на коэффициент λ наполненной композиции, но вклад наполнителя в результи-

рущий теплоперенос композиций ограничивается наличием контактного термического сопротивления на границе раздела компонент композиций.

Эти представления положены в основу анализа результатов экспериментальных исследований коэффициента λ .

Температурная зависимость коэффициента λ всех исследованных систем имеет линейный характер и может быть представлена эмпирической зависимостью вида $\lambda = \lambda_{25} + \alpha t$. Для данного полимера, который является полимерной матрицей, использованные наполнители в исследованной области концентраций не меняют величины коэффициента α . Однако, для композиций, где в качестве полимерной матрицы служит ПММА коэффициент α имеет значение больше, чем для композиций, где в качестве матрицы является ПС.

Ход температурных зависимостей коэффициента λ согласуется с представлениями фоновой теории теплопроводности. Эти зависимости определяются главным образом температурными изменениями удельной теплоемкости.

Введение всех использованных наполнителей в ПММА приводит к увеличению коэффициента λ во всем интервале концентраций. Введение каолина в ПММА увеличивает коэффициент λ наиболее интенсивно до 5% концентраций. Для композиций ПММА в случае малых заполнений / примерно до 5% / порошком кварцевого песка и стекловолокном коэффициент λ изменяется в меньшей степени, а при больших концентрациях, наоборот, более значительно, чем в соответствующих композициях ПММА с каолином. Этот факт находится в прямой связи с интенсивностью взаимодействия ПММА с каолином и порошком кварцевого песка.

Роль взаимодействия полимера с поверхностью частиц наполнителя в формировании теплофизических свойств подтверждается также исследованием теплофизических свойств ПЭМА, наполненного каолином, поверхность частиц которого обработана гидрофобизирующей кремнийорганической жидкостью ГЖ-94. Органические радикалы ГЖ-94 частично экранируют -ОН группы поверхности наполнителя, что уменьшает энергию взаимодействия компонентов по границе раздела. В соответствии с этим найдено, что модифицирование просьяновского каолина жидкостью ГЖ-94 уменьшает относительное увеличение теплопроводности композиций.

Наименьшее влияние на коэффициент λ ПЭМА оказывает алюминиевый порошок, несмотря на высокую теплопроводность алюминия. Алюминиевая пудра более интенсивно увеличивает коэффициент λ композиций по сравнению с алюминиевым порошком. Однако, и в этом случае при малых концентрациях увеличение коэффициента λ менее интенсивно, чем в случае полимерных композиций с минеральными наполнителями.

Эти результаты еще раз свидетельствуют о важной роли вклада взаимодействия в системе полимер-наполнитель при малых концентрациях в общую теплопроводность наполненной полимерной композиции. После 20% концентрации наполнения ПЭМА пудрой коэффициент λ резко увеличивается. Этот факт может быть обусловлен образованием контактов между частицами наполнителя.

Ход концентрационных зависимостей коэффициента λ наполненных композиций на основе ПС имеет S-образный вид и может быть разделен по темпу роста коэффициента λ на три участка.

Другой характер концентрационных зависимостей

теплопроводности систем ПС, содержащих эти же минеральные наполнители, обусловлен отличной природой полимера и отсутствием такого сильного взаимодействия его с наполнителями.

На участке от 1% до 10% теплопроводность всех наполненных систем на основе ПС мало изменяется. Это объясняется тем, что в ПС не происходят глубокие структурные превращения под действием наполнителя и малые концентрации его не могут повлиять на теплоперенос в самой полимерной среде. На этом же участке также нет заметного влияния теплопроводности наполнителя на теплопроводность наполненной системы.

На втором участке теплопроводность полимерной матрицы уже не идентична теплопроводности чистого полимера. При таких концентрациях начинают влиять структурные превращения под действием наполнителя. Они обуславливают увеличение теплопроводности полимерной среды, а, значит, и всей наполненной системы.

Так как увеличение размеров частиц наполнителя при одинаковых весовых заполнениях означает увеличение средних межчастичных расстояний и уменьшение объема измененного полимера, начало и конец второго участка с увеличением размера частиц смещается в сторону больших концентраций. Видимо, конец второго участка соответствует максимально возможному структурному превращению полимера.

С дальнейшим увеличением концентрации наполнителя уменьшаются межчастичные расстояния и объем структурнопревращенного полимера. В этой области коэффициент λ растет менее интенсивно.

Так как просяновский каолин при введении его в ПС не сохраняет начального размера частиц, т.е. в

процессе наполнения происходит их значительное агрегирование, его влияние на теплопроводность полимера оказалась ниже, чем влияние кварцевого порошка с частицами $d < 50$ мкм.

Алюминиевая пудра благодаря высокой дисперсности обладает большой поверхностью взаимодействия. Поэтому даже при малых концентрациях ее наблюдается увеличение теплопроводности полимерной композиции. Реализовать первый участок на концентрационной зависимости коэффициента λ при наполнении высокодисперсными наполнителями можно лишь при достаточно малых заполнениях / меньше 1%.

Из изложенного видно, что преимущественную роль в процессе теплопереноса в наполненных полимерных системах при отсутствии межчастичных контактов наполнителя играет полимерная среда. На примере систем, содержащих алюминиевый порошок, видно, что теплопроводность наполнителя влияет на теплопроводность системы лишь незначительно. Коэффициент теплопроводности алюминия на два порядка больше использованных минеральных наполнителей. Несмотря на это, алюминиевый порошок изменяет теплопроводность полимеров значительно меньше, чем наполнители, способные образовывать сильные связи с полимером или имеющие более высокую дисперсность.

Сравнение экспериментальных значений коэффициента полимерных композиций с вычисленными по формулам смешения для двухфазных матричных гетерогенных систем В.И.Оделевского и Максвелла-Эйкена показывает, что применение формул смешения для расчета коэффициента теплопроводности таких гетерогенных систем, как наполненные полимеры требует предварительного анализа характера взаимодействия полимера с напол-

нителем. В некоторых случаях расхождения между опытными и расчетными значениями коэффициентов исследованных полимерных композиций могут составлять 60–70%.

Значения величины коэффициента температуропроводности исследованных полимерных композиций связаны со значениями C_p и λ плотностью ρ соотношением

$$\alpha = \lambda / C_p \rho .$$

Характер температурных зависимостей коэффициента следует увязывать с характером температурных зависимостей $\lambda(t)$, $C_p(t)$, $\rho(t)$. Так как C_p полимеров и их наполненных композиций при повышении температуры возрастает сильнее по сравнению с увеличением коэффициента λ и ρ изменяется незначительно, коэффициент α при повышении температуры уменьшается.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Создана экспериментальная установка для определения удельной теплоемкости полимерных материалов по методу теплового анализа при линейном нагреве исследуемого образца, которая позволяет определять удельную теплоемкость аморфных полимерных материалов и их наполненных композиций в широком интервале температур, охватывая высокоэластическое состояние.

2. Сконструирован и создан задатчик температуры, который обеспечивал линейный разогрев С-калориметра.

3. Аналитическим путем произведен расчет оптимального соотношения между высотой и диаметром образца для исследований на теплоемкость, что необходимо для выполнения условия одномерности теплового потока в исследуемом образце.

4. Для анализа температурной и концентрационной

зависимости коэффициента λ наполненных полимерных композиций на основе аморфных ПММА и ПС, а также для получения информации о влиянии наполнителя на состояние полимерных цепей в этих композициях было произведено исследование влияния концентрации наполнителей и температуры на C_p исследуемых полимерных систем.

5. Из температурной зависимости C_p получены температуры стеклования полимерных систем на основе ПС и ПММА, наполненных каолином, что дает информацию об относительном изменении гибкости и конформационных превращениях в полимерах вследствие взаимодействия их с наполнителями.

6. На основе опытных данных по температурной зависимости C_p определены величины температурного интервала перехода полимерных материалов из стеклообразного состояния в высокоэластическое и установлено, что они определяются природой полимера, характером взаимодействия компонентов наполненных полимерных композиций, а также концентрацией и размером частиц наполнителей.

7. Установлено и объяснено, что наличие сильной связи между компонентами полимерных композиций, а также способность полимера к индуцированному изменению структуры на значительных удалениях от твердой поверхности частиц наполнителя явно отражается на зависимостях C_p (ν).

8. Экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости коэффициента теплопроводности исследуемых полимеров и их наполненных композиций. Показано, что коэффициент теплопроводности ПММА и ПС и их наполненных композиций линейно увеличивается при повышении температуры в исследованной

области температур.

9. Исходя из структуры и особенностей строения полимеров показано, что теплоперенос в аморфных полимерах в значительной степени определяется характером внутри- и межмолекулярного взаимодействия, гибкостью макромолекул, а также наличием определенных боковых заместителей. Показана существенная роль ориентации полимерных молекул аморфных линейных полимеров друг относительно друга, а также относительно теплового потока, в процессе теплопереноса.

10. Установлено и объяснено, что большое влияние на теплоперенос в наполненных аморфных линейных полимерах оказывает изменение структуры полимера в результате взаимодействия его с поверхностью частиц наполнителя. Показана роль контактного термического сопротивления на границе полимера с частицами наполнителя.

11. Показано и объяснено, что в случае наполненных полимеров использование формул смешения для расчета коэффициента теплопроводности гетерогенных систем возможно при учете структурных превращений в полимерной матрице.

12. Показано, что полученные результаты по исследованию коэффициента теплопроводности аморфных линейных полимеров и их наполненных систем качественно согласуются с фоновой теорией теплопроводности Дебая.

13. Показано, что значения коэффициента температуропроводности исследованных аморфных линейных полимеров и их наполненных систем определяются значениями коэффициента теплопроводности, удельной теплоемкости и плотности этих веществ.

Основные результаты работы были доложены на 3-м Всесоюзном совещании по тепло- и массообмену /май 1968, г.Минск/, на XIII-й Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям / декабрь 1968, г.Москва/, на Всесоюзной конференции по физико-химической механике дисперсных материалов / январь 1969, г.Минск/, на 2-й Республиканской межвузовской конференции по применению полимеров в машиностроении /сентябрь 1969, г.Луганск/, на научных конференциях Киевского госпединститута им.А.М.Горького /1966-1969/, а также опубликованы в следующих печатных работах:

1/ В.С.Тытученко, В.П.Дуценко, "Влияние дисперсных наполнителей на температурную зависимость удельной теплоемкости некоторых аморфных полимеров", тезисы докладов Всесоюзной конференции по физической механике дисперсных материалов, Минск, 1969.

2/ В.С.Тытученко, В.П.Дуценко, В.П.Соломко, В.И.Галинская, " Исследование влияния дисперсных наполнителей на температурную зависимость удельной теплоемкости полистирола", Пл.массы, № 1, 1970.

3/ В.С.Тытученко, В.П.Дуценко, В.П.Соломко, "Исследование влияния наполнителей на температурную зависимость удельной теплоемкости полистирола и полиметилметакрилата", сб.Теплофизика и теплотехника, Киев, вып.18, 1970.

4/ В.С.Тытученко, В.П.Дуценко, В.П.Соломко, В.В.Левандовский, И.А.Романовский, " Исследование влияния наполнителей на теплопроводность стеклообразного полистирола", Хим.пром.Украины, № 3, 1970.