

ЛЗ4
Р-Р 6371-

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им.А.М.ГОРЬКОГО

На правах рукописи

ЛЕВАНДОВСКИЙ Всеволод Всеволодович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРА УПАКОВКИ
МАКРОМОЛЕКУЛ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕРМО-
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИХЛОРИФТОРЭТИ-
ЛЕНА (ФТОРОПЛАСТА-3)

(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 - 1973

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313346

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

На правах рукописи

ЛЕВАНДОВСКИЙ Всеволод Всеволодович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРА УПАКОВКИ
МАКРОМОЛЕКУЛ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛО-
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИХЛОРТРИФТОРЭТИ-
ЛЕНА (ФТОРОПЛАСТА-3)

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

СОТВЕТСТВИЕ

Разрешенному к печати экземпляру

Киев, г. 1973

ПОДТВЕРЖДАЮ

Директор типографии

19 73 г.

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 Ю.В. ЗЕЛЕНЕВ

Кандидат физико-математических наук, доцент В.Н. ОЛЕЙНИКОВ

Ведущее предприятие — Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1978 г.

Защита состоится " 14 " мая 1978г. в 14 час. на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. 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

Одной из важнейших задач современной молекулярной физики является создание теории теплопереноса в высокомолекулярных соединениях.

Необходимость решения такой задачи кроме теоретического интереса вызвана созданием в последние годы широкого класса полимерных материалов, обладающих комплексом совершенно новых свойств, благодаря которым они находят все большее применение в различных отраслях народного хозяйства. Одновременно с расширением ассортимента полимерных материалов развитие техники требует улучшения тех или иных физических и физико-химических свойств вырабатываемых изделий из пластмасс. В связи с этим, а также для правильной эксплуатации в различных тепловых режимах полимеров в качестве изделий, деталей, узлов машин и механизмов необходимы глубокие знания их физико-механических, в том числе и теплофизических свойств, закономерностей изменения и прогнозирования их при изменении внутреннего строения и структуры.

Следует отметить, что наши познания в области химии и технологии полимеров, их строения и структуры, физико-механических, диэлектрических и др. свойств развиваются достаточно интенсивно. Этому способствовало создание и развитие рядом советских (В.А.Каргиним, Г.Л.Слонимским, В.В.Коршаком, П.В.Козловым, Г.М.Бартеньевым, П.И.Зубовым и др.) и зарубежных (А.Келлером, Р.Хоземаном, Е.В.Фишером, П.Д.Флори и др.) исследователей общей теории строения аморфных и кристаллизующихся полимеров. В результате работ, проведенных в последние годы, установлены многочисленные связи между свойствами полимеров и их структурой на разных уровнях ее организации. На основании работ В.А.Каргина, П.А.Ребиндера,

Д.С.Липатова и др. исследователей разработаны основные принципы улучшения свойств полимеров при формировании их в присутствии дисперсных наполнителей.

Несмотря на важность поднимаемого вопроса, имеющиеся в литературе сведения о теплофизических свойствах ненаполненных и наполненных полимеров носят в основном описательный и, порой, противоречивый характер. Однако на их основе можно сделать предположения:

- о возможности применения к полимерам для качественных объяснений явлений теплопереноса некоторых положений теории теплопроводности низкомолекулярных твердых тел;

- о высокой чувствительности теплофизических коэффициентов (ТФК) к различным формам организации надмолекулярной структуры.

Таким образом, для создания строгой теории теплопроводности высокомолекулярных соединений возникает необходимость наличия широкого набора экспериментальных результатов по исследованию ТФК полимеров, полученных при одновременном исследовании их надмолекулярной структуры.

Частичному решению этой задачи посвящена настоящая работа.

В качестве объекта исследования выбран типичный представитель класса линейных кристаллизующихся полимеров - промышленный полихлортрифторэтилен (фторопласт-3) - полярный полимер достаточно простого строения и больших возможностей варьирования надмолекулярной структуры.

На примере полихлортрифторэтилена (ПХТФЭ), используя простейшие способы изменения основных параметров надмолекулярной структуры (изменение термических условий приготовления и формирование полимера в присутствии структурно-активных дисперсных наполнителей) и контролируя эти изменения различными физическими и физико-химическими методами - оптико- и электрономикроскопическим, кало-

риметрическим, ИК-спектроскопическим, сорбционным, dilatометрическим, термогравиметрическим, акустическим и др. - сделана попытка выяснить влияние основных параметров структуры кристаллизующихся полимеров и наполнителей на их ТФК.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и изложена на 130 страницах текста машинописи. Диссертация иллюстрирована 57 рисунками, 4 таблицами экспериментальных данных. Библиография составляет 166 наименований.

Во введении дано обоснование выбора направления и объектов исследования.

В первой главе рассмотрены некоторые основные положения фоновой теории теплопроводности низкомолекулярных твердых тел. Дан анализ возможных механизмов рассеяния фононов как элементарных носителей тепла и факторов, влияющих на тепловое сопротивление кристаллических и аморфных диэлектриков.

Рассмотрены особенности строения и морфологии, условия формирования и существующие способы регулирования надмолекулярной структуры кристаллизующихся полимеров.

На основе имеющихся литературных данных по изучению механизма теплопереноса в полимерах, а также в результате систематических исследований ТФК наполненных полимерных композиций, проводимых сотрудниками нашей лаборатории, сделана попытка систематизации их по характеру применяемых модельных представлений при обсуждении полученных результатов. В связи с этим сделаны также выводы:

- о достаточно высокой чувствительности ТФК к изменению надмолекулярной структуры полимеров;
- об удовлетворительном объяснении явлений теплопереноса в полимерах с позиций применения основных положений теории теплопроводности низкомолекулярных твердых тел;

- о возможности применения метода теоретического прогнозирования эффективного коэффициента теплопроводности ($\lambda_{эф.}$) в наполненным композициям для тех пар "полимер-наполнитель", в которых присутствие наполнителя не вносит существенных структурных изменений полимера-матрицы. Вместе с тем, в случае структурно-активных наполнителей считается целесообразным проводить расчет $\lambda_{эф.}$ МГС по одной из предложенных формул смещения лишь для удобства оценки структурной активности наполнителей сравнением опытных и расчетных значений коэффициента λ наполненных композиций при различных содержаниях наполнителей.

Во второй главе рассмотрены объекты и методы исследования. Дано обоснование выбора объектов исследования и их физико-химические свойства.

Основным требованием к полимеру была необходимость относительно простого получения образцов как можно больше отличающихся между собой характером упаковки макромолекул в аморфных и кристаллических областях. Основным критерием при выборе наполнителей было требование их структурной активности по отношению к полимеру. Наполнители выбирались таким образом, чтобы характер направленности их структурной активности был разным, что дало бы возможность изменять в широких пределах каждый из структурных факторов (степень кристалличности, совершенство кристаллитов, количество макро- и микропор и др.) и выяснить, таким образом, влияние их на явление теплопереноса в полимере-матрице.

Исходя из таких требований, выбор остановлен на ПХТФЭ - линейном кристаллизующемся промышленном полимере марки П, ТПП-51Э⁰К ГОСТ 13744-68. Выбор наполнителей - на графите марки "ХЧ" коллоидной дисперсности, никеле и кобальте (размер частиц 2 + 6 мкм).

Наполненные композиции готовились из спиртовой суспензии методом механического смешивания полимера и наполнителей. Кроме это-

го, металлические наполнители (никель и кобальт) вводились по методу получения металлополимерных композиций^ж, основанном на термическом разложении соответствующих муравьинокислых солей в среде полимера и выделении при этом частиц металла высокой поверхностной активности.

Условия разложения формиатов изучались термогравиметрическим методом на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Э.Эрдеи. Взаимодействие компонент исследуемых композиций - на ИК-спектрографе "ЦР-20" изучением ИК-спектров поглощения ПХТФЭ, композиций на его основе и формиатов металла, а также спектра вычитания "ПХТФЭ + Со^М ** - ПХТФЭ" и других пар. Показано, что появление интенсивной полосы при 3550 см⁻¹, двойной полосы при 800 см⁻¹ и полосы 2895 см⁻¹ на спектре вычитания ПХТФЭ + Со^М ПХТФЭ свидетельствует о наличии хемосорбционных сил взаимодействия в металлополимерных композициях ПХТФЭ + Со^М, полученных термическим методом. Предложена одна из наиболее вероятных схем механизма взаимодействия ПХТФЭ с поверхностью частиц кобальта. Взаимодействие полимера с частицами наполнителя в других композициях носит, по-видимому, характер физической адсорбции.

Образцы готовились горячим прессованием на установке, позволяющей автоматически многократно воспроизводить необходимый температурный режим линейного нагрева, выдержку во времени образца при постоянной температуре и охлаждение по заданной программе. Образцы разной надмолекулярной структуры получали изменением термических условий приготовления: закалкой в тонкостен-

^ж Автор выражает глубокую признательность Н.Е.Харитинич за помощь, оказанную при получении металлополимерных композиций.

^{жж} ПХТФЭ + Ni^М, ПХТФЭ + Со^М - металлополимерные композиции;
ПХТФЭ + Ni, ПХТФЭ + Со - композиции, полученные механическим смешением полимера и наполнителей.

ных прессформах водой со льдом, изотермической кристаллизацией выше и ниже температуры максимума скорости кристаллизации, отжигом. Выбор термических условий прессования и наполнителей сделан на основании литературных данных, а также в результате предварительного изучения характера изменения удельной теплоемкости в стеклообразном, высокоэластическом состоянии и в расплаве, в том числе в переходных областях: при стекловании, плавлении и кристаллизации.

Рассмотрены применяемые в настоящее время методы измерения ТЭК полимеров с целью определения наибольшей их оптимизации.

Измерения коэффициентов тепло- и температуропроводности проводились динамическим методом монотонного разогрева, разработанным Г.Н.Дульневым, Е.С.Платуновым и В.В.Курепиным. Исследование удельной теплоемкости — методом теплового анализа, разработанным Ю.П.Барским. Измерения ТЭК указанными методами проводились с точностью соответственно 8-9 и 2,5-3%.

Для выяснения характера упаковки полимера и молекулярной подвижности использовались методы: электронной и оптической микроскопии, сорбции и массопоглощения, акустический, калориметрический, dilatометрический и др. В связи с этим для более глубокого исследования молекулярной подвижности сконструирован и изготовлен линейный dilatометр достаточно высокой чувствительности, позволяющий проводить исследования термического расширения полимерных образцов малых размеров ($h = 8-9$ мм) от температур хрупкости до расплава с автоматической записью результатов измерений на электронном потенциометре ЭИП-09. В основу метода положено изменение электрического сигнала индукционного датчика при изменении расстояния между сердечником индуктивной катушки контура и металлической немагнитной массой вследствие теплового расширения исследу-

дуемого объекта. Точность полученных экспериментальных данных оценивалась с привлечением статистических методов. Относительная погрешность измерений при этом составляла $\pm 5\%$.

Для определения скорости распространения ультразвука использована установка, в основу которой положен метод ударного возбуждения. Исследование скорости ультразвука проводилось на частотах 0,44 и 1,88 МГц в температурном интервале 293-433⁰К.

Сорбция образцов исследовалась на вакуумной сорбционной установке с весами Мак-Бена. В качестве сорбируемых паров выбраны пары метилового спирта. Массопоглощение оценивали по количеству массы жидкости, поглощенной единицей массы полимера-матрицы после пребывания образцов в этиловом спирте в течение 40 суток.

Оптико-микроскопические исследования проводили в проходящем поляризованном свете на оптическом поляризационном микроскопе МИН-9 "Рудный" с фотопроставкой. Исследования проводились на прессованных пленках 3-5.10⁻⁵ м. Электронномикроскопические исследования - на электронном микроскопе УЭМВ-100В изучением угольно-хромовых реплик с поверхностей хрупкого излома предварительно замороженных в жидком азоте образцов.

В третьей главе приведены результаты исследования характера упаковки ненаполненного и наполненного ПХТФЭ. Причем, характер упаковки полимера исследован на уровне изучения его макроскопических параметров: плотности, степени кристалличности и совершенства кристаллитов, степени и характера разрыхления (дефектности) структуры и др. Кроме того, для более глубокого обсуждения результатов по определению коэффициентов тепло- и температуропроводности исследовались другие физические характеристики: термическое расширение, удельная теплоемкость, скорость распространения ультразвука; приведены результаты расчета адиабатической

сжимаемости и эффективной длины свободного пробега фононов.

Для получения убедительных результатов и однозначных выводов при исследовании перечисленных выше параметров структуры применялись, как правило, два-три независимых метода. Так, степень кристалличности определялась по плотности и теплотам фазовых превращений при исследовании удельной теплоемкости. Совершенство кристаллитов их дефектность оценивались изучением характера изменения удельной теплоемкости при плавлении полимера.

Наличие разного рода микро- и макропор - сорбцией, массопоглощением и при помощи электронной микроскопии.

Исследование молекулярной подвижности проводилось калориметрическим, dilatометрическим и акустическим методами.

В четвертой главе рассматривается влияние перечисленных выше макроскопических параметров структуры, молекулярной подвижности и наполнителей на теплоперенос в ненаполненном и наполненном ПХТФЭ.

Фторуглеродные полимерные пластики среди других кристаллизующихся полимеров имеют сравнительно низкий коэффициент λ , что объясняется особенностями химического строения их цепи. Наличие в цепи макромолекулы объемного фтора стерически ограничивает подвижность нескелетных CF_2 - групп, чем объясняются небольшие значения удельной теплоемкости и связанные с ними значения коэффициента теплопроводности. Кроме того, коэффициент λ в ряду "политетрафторэтилен-полихлортрифторэтилен - поливинилиденфторид" уменьшается, т.к. увеличение количества нескелетных заместителей (соответственно $CF_2 = CF_2$; $CF_2 = CFCl$; $CF_2 = CH_2$) приводит к понижению плотности упаковки полимера и дополнительному рассеянию фононов на нерегулярностях цепи.

Значения коэффициента λ ПХТФЭ, полученные нами (см. табл.),

немного меньше соответствующих данных, опубликованных в печати, что может быть объяснено сравнительно небольшой молекулярной массой исследуемого нами полимера.

Теплопроводность ПХТФЭ при повышении его степени кристалличности возрастает (см. табл.). Однако, скорость возрастания коэффициента λ при этом меньше, чем у Хаттори / KoII Z. und Z. *Polymer*, 185, 27, 1962/. Этот факт, а также наблюдаемое нами уменьшение скорости возрастания коэффициента λ при больших степенях кристалличности объясняется значительным рассеянием фононов на концах макромолекул небольшой молекулярной массы и, в частности, на дефектах кристаллитов, образованных в результате наличия большого количества концов макромолекул на их поверхности и в объеме.

Результаты электрономикроскопических наблюдений свидетельствуют о том, что изотермическая кристаллизация ниже температуры максимума скорости кристаллизации не способствует снятию всех внутренних напряжений, приводит к увеличению дефектности структуры вследствие образования надмолекулярных структур и в связи с этим, к понижению теплопроводности. Длительный отжиг при этой же температуре увеличивает межсферолитные дефекты и сопровождается появлением внутрисферолитных трещин. Результаты исследования сорбции и массопоглощения указывают на увеличение при этом макро- и уменьшение микропор. Степень кристалличности при этом увеличивается по сравнению с предыдущим образцом на 8%, однако коэффициент λ практически не изменяется, что может быть объяснено интенсивным рассеянием тепловых волн на макродефектах.

Отсутствие макродефектов в образце, закристаллизованном при 463°K , т.е. выше температуры максимума скорости кристаллизации, и наличие в нем, как показывает калориметрические исследования, более совершенных кристаллитов способствует значительному повы-

Таблица

Результаты экспериментального исследования тепло-
физических и других свойств ПХТФЭ *

Объекты исследования	χ_k^{**} %	λ , вт/м·град	$\alpha \cdot 10^7$, м ² /сек	$C_p \cdot 10^{-3}$, дж/кг·град	$\rho^{***} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$U_{св.}$, м/сек	$\bar{\epsilon} \cdot 10^8$, м
I	2	3	4	5	6	7	8
ПХТФЭ:							
Неизотермич. кристаллизация		0,134 0,147 0,162	1,297 1,441 1,578	1,240 1,234 1,190	2,0889 2,0974 2,2217	1825 1843 1896	0,9329
Изотерм. крист. при 463°K		0,176	1,896	1,265	2,1105	1805	1,0334
Изотерм. крист. при 443°K		0,147	1,487	1,305	2,1105	1790	0,8945
Отожженный при 443°K, 4 часа		0,143	1,461	1,362	2,1222	1750	0,8481
ПХТФЭ + 1% графит	55	0,175	2,582	1,126	2,1280	1770	1,237
	53	0,175	1,511	1,150	2,1275	1630	1,169
	66	0,205	1,318	1,176	2,1270	1925	1,263
	72	0,280	2,132	1,176	2,1243	2100	1,5817
	55	0,420	2,335	1,149		1 915	2,699
	56	1,700	6,045	1,075	2,1105	1 965	11,439
	48	3,300	22,047	1,075	2,1035	2 149	19,789
ПХТФЭ + Ni ¹⁴							
	63	0,158	1,484	1,120	2,1120	1812	1,017
	66	0,145	1,428	1,168	2,1030	1807	0,947
	53	0,170	1,431	1,408	2,0740		
	47	0,175	1,666	1,320	2,0362	1882	
	43	0,320	1,656	1,235	2,0125	1715	1,875
	35	0,360	1,817	1,236	2,0016	1742	1,997
	36	0,410	2,581	1,112	1,9812		

* Результаты отнесены к температуре 313°K

** χ_k - Степень кристалличности, рассчитанная по теплотам плавления.

*** ρ - плотность полимера-матрицы.

	1	2	3	4	5	6	7	8
ПХТФЭ + Ni								
1%	52	0,155	1,472	1,308	2,1120	1865	1,042	
3%	52	0,150	1,487	1,280	2,1100	1897	0,928	
5%	50	0,150	1,491	1,285	2,1100	1825	0,881	
10%	56	0,150	1,483	1,263	2,1081	1866	0,831	
20%	68	0,167	1,561	1,175	2,0976	1790	0,97	
30%	54	0,215	1,226	1,104	2,1073	1756	1,282	
50%	79	0,310	3,016	0,800	2,1018	1780	2,3895	
ПХТФЭ + Co ^M								
1%	51	0,170	1,893	1,290	2,1145	1790	0,872	
3%	52	0,205	1,937		2,1284			
5%	47	0,154	1,721	1,108	2,0681			
10%	48	0,245	2,004	1,612	2,0168	2 012	1,044	
20%	37	0,300	1,976	1,386	2,0085	1930	1,409	
30%	45	0,410	2,463	1,578	1,9830	2140	1,465	
ПХТФЭ + Co								
1%	54	0,154	1,442	1,104	2,1372			
3%	50	0,161	1,448	1,110	2,1360	1812		
5%	58	0,195	1,451	1,123	2,1370	1734	1,351	
10%	46	0,205	1,585	1,000	2,1305	1790	1,486	
20%	49	0,260	1,664	0,966	2,1210	1668	2,075	
30%	56	0,305	2,252	0,940	2,1100	1643	2,223	
40%	49	0,450	2,183	0,860	2,1058	1641	2,805	

шению его теплопроводности.

Все эти данные свидетельствуют о зависимости коэффициента λ ПХТФЭ не только от степени кристалличности, то есть от соотношения количества полимера, находящегося в аморфном и закристаллизованном состоянии, но и от состояния его надмолекулярной структуры.

Характер изменения коэффициента λ при нагревании хорошо описывается, исходя из представлений о двухфазной модели кристаллизующегося полимера. Известно, что теплопроводность аморфных полимеров с повышением температуры увеличивается. Теплопроводность кристаллических - убывает. В связи с этим теплопроводность частичнокристаллического ПХТФЭ до температуры стеклования медлен-

но растёт. Более интенсивное увеличение коэффициента λ , наблюдаемое для отожженного и изотермически закристаллизованного ниже температуры максимума скорости кристаллизации образцов, мы связываем с уменьшением размера макродефектов полимера при его нагревании вследствие частичного расширения полимера в макропоры. Такой вывод находится в удовлетворительном согласии с результатами исследования их коэффициента линейного расширения.

В высокоэластическом состоянии интенсивное расширение аморфных участков полимера происходит в основном за счет увеличения свободного объема. В связи с этим интенсивность увеличения коэффициента теплопроводности аморфных участков уменьшается, а теплопроводность кристаллических — убывает. Это в общем приводит к наблюдаемому нами излому кривой зависимости $\lambda = f(T)$ в переходной области и уменьшению коэффициента λ полимера в высокоэластическом состоянии. Для закаленного образца ($X = 24\%$), для которого наблюдается интенсивное расширение в высокоэластическом состоянии, излом кривой $\lambda = f(T)$ выше температуры стеклования, вырождается в скачок коэффициента λ в сторону его уменьшения.

Введение наполнителей также приводит к значительным структурным изменениям, так как все применяемые наполнители являются структурно-активными. При этом следует отметить, что направление и характер их структурной активности разный в зависимости от природы и концентрации наполнителя, степени и характера взаимодействия полимера и наполнителя, способности наполнителя к агрегированию и др. Например, коллоидные частицы никеля и кобальта в металлополимерных композициях и особенно коллоидные частицы графита в механической смеси с полчмером являются активными инициаторами зародышей структурообразования. В результате, уже при внесении 1 вес. % таких наполнителей наблюдается резкое увеличение плотности (табл.). Сов-

местный анализ степени кристалличности, рассчитанной по плотности и теплотам плавления, вместе с результатами по исследованию удельной теплоемкости при плавлении свидетельствует о повышении при этом плотности за счет увеличения совершенства кристаллитов / табл./.

Полученные опытные данные коэффициента λ на 30-50% больше соответствующих им значениям, рассчитанным по формуле смещения Оделевского, что связано, как мы полагаем, с уменьшением рассеяния фононов в совершенных кристаллитах. Такой вывод подтверждается дальнейшим ходом зависимости $\lambda = f / \rho$, %/ при увеличении содержания наполнителей до 5 вес. %. Степень кристалличности таких образцов, рассчитанная по теплотам плавления, возрастает до 8-10% по сравнению с образцами, содержащими 1-3% наполнителей / табл./, однако совершенство кристаллитов при этом значительно ниже. Одновременно возрастает дефектность структуры полимера-матрицы, на что указывают результаты измерений сорбции и массопоглощения. В результате уменьшается отклонение опытных данных коэффициента λ от соответствующих им расчетных значений.

Резкие скачки отклонений опытных данных коэффициента λ от расчетных значений в сторону увеличения при 10-20 вес. % концентраций наполнителей мы связываем с ориентацией полимера в граничных слоях. Как показывает электрономикроскопические исследования, коллоидные частицы никеля, кобальта и особенно графита оказывают сильное ориентирующее действие на полимер в граничных слоях, которое передается полимером далеко в объем и обеспечивает уже при малых / 1-3% / и средних / 5-20% / концентрациях наполнителей полную модификацию структуры полимера-матрицы. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя увеличивает степень ориентации полимера в связи с перекрытием толщины граничных слоев, что еще больше повышает коэффициент λ полимера-матрицы.

Следует отметить, что при этом на теплопроводность полимера оказывают действие и другие факторы, такие как: степень кристалличности, дефектность и жесткость структуры полимера, способность наполнителя к агрегированию и образованию прямых тепловых мостиков и др. Так, в металлополимерных композициях при средних и больших концентрациях наполнителя наблюдается значительное разрыхление структуры и резкое понижение плотности полимера-матрицы, что должно приводить к понижению коэффициента λ композиции. Разрыхление сопровождается повышением жесткости, которая способствует повышению теплопроводности. Действие этих и других факторов на теплопроводность композиций в данном случае неразделимы. Кроме того, преобладающее влияние на теплоперенос при этом оказывает явление ориентации полимера в граничных слоях полимера-матрицы. В общей сложности изменение теплопроводности композиций при больших содержаниях наполнителей коллоидной дисперсности носит характер, представленный в таблице.

Аналогичным образом можно проследить характер зависимости коэффициента λ от содержания наполнителей в композициях ПХТФЭ + M_i и ПХТФЭ + Co , полученных методом механического смешения.

Характер температурной зависимости коэффициента λ наполненных композиций мало чем отличается от характера температурной зависимости коэффициента λ ненаполненного ПХТФЭ и может быть объяснен аналогичным образом.

Коэффициент температуропроводности \underline{a} также, как и коэффициент λ , имеет высокую чувствительность к изменению степени совершенства кристаллитов. Резкое повышение коэффициента \underline{a} при внесении 30-50 вес. % наполнителей коллоидной дисперсности можно объяснить повышенной чувствительностью его к плотности, жесткости полимера-матрицы и способности наполнителя образовывать в среде полимера прямые тепловые мостики.

При повышении температуры коэффициент \underline{a} всех наполненных композиций медленно убывает. После перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние для него так же, как и для коэффициента λ , наблюдается излом на кривой зависимости $\underline{a} = f(T)$. Характер температурной зависимости коэффициента \underline{a} в целом подобный характеру температурной зависимости $\underline{U}_{зв.} = f(T)$. В этом можно убедиться, сравнивая их между собой. К такому выводу можно прийти и при рассмотрении формулы Дебая: $\lambda = \frac{1}{3} \text{Ср.} \rho \cdot \underline{U}_{зв.} \cdot \bar{\ell}$, где $\underline{a} \approx \underline{U}_{зв.} \cdot \bar{\ell}$ и эффективная длина свободного пробега фононов $\bar{\ell}$ при повышении температуры практически не изменяется.

В дополнение следует отметить, что при исследовании макроскопических параметров структуры и молекулярной подвижности ПХТФЭ нами также обнаружены некоторые явления, о которых будет сказано в общих выводах.

Основные результаты исследования и общие выводы

I. Исследована удельная теплоемкость в интервале температур 303–513°K и кристаллизация ПХТФЭ. Анализ опытных данных теплот фазовых превращений и удельной теплоемкости выше температур плавления и кристаллизации указывает на существование в расплаве вплоть до температуры 513°K элементов упорядоченных надмолекулярных структур, сохраняющих временный флуктуационный характер. Степень их упорядочения может активно влиять на формирование полимера из расплава и его свойства.

На этой основе разработана технология приготовления из расплава блочных образцов ПХТФЭ различной надмолекулярной структуры и наполненных композиций, содержащих структурно-активные наполнители.

2. Калориметрическим, дилатометрическим, акустическим, оптико- и электрономикроскопическим, термогравиметрическим, ИК-спектроскопическим, сорбционным и др. методами проведены исследования характера упаковки и молекулярной подвижности образцов ненаполненного и наполненного ПХТФЭ, отличающихся:

- соотношением упорядоченных и неупорядоченных областей и молекулярной подвижностью;
- совершенством кристаллитов;
- степенью ориентации полимера в граничных слоях;
- плотностью упаковки полимера, дефектностью и жесткостью его структуры;
- степенью и характером агрегации наполнителей и др.

3. Сконструирован и изготовлен линейный дилатометр для исследования термического расширения полимерных образцов малых размеров от температур хрупкости до расплава с автоматической записью результатов измерений на электронном потенциометре ЭПП-09.

4. Термогравиметрическим методом изучены условия разложения формиатов никеля и кобальта в среде полимера. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в металлополимерных композициях ПХТФЭ + Co^M , полученных по термическому методу, в момент разложения формиата кобальта между свежееобразованными частицами кобальта и полимером, кроме обычных физических сил взаимодействия, имеет место хемосорбционное взаимодействие. Предложена одна из наиболее вероятных схем механизма взаимодействия полимера и наполнителя.

5. В образцах, изотермически закристаллизованных выше температуры максимума скорости кристаллизации, обнаружен методом линейной дилатометрии вблизи температуры 423^0K в ПХТФЭ α -переход, связанный с поверхностными эффектами складок, вращением и закру-

чиванием цепей внутри совершенных кристаллитов, наблюдаемый ранее Скоттом с сотрудниками и Такаянаги при исследовании механической и диэлектрической релаксации аналогично приготовленных образцов ПХТФЭ.

6. В закаленных образцах методом линейной дилатометрии и калориметрическим методом обнаружен эффект дополнительной упаковки молекулярных цепей и кристаллизации полимера.

7. В образцах невысокой степени кристалличности, приготовленных изотермической кристаллизацией выше температуры максимума скорости кристаллизации, в закаленных образцах, а также в наполненных композициях с большим содержанием (30-50 вес.%) структурно-активных наполнителей обнаружено раздвоение спектра времен релаксации сегментальной подвижности. Анализ температурной зависимости удельной теплоемкости $C_p = f(T)$ и линейного расширения $\alpha = f(T)$ показывает, что в первом случае этот разрыв спектра связан с дополнительным упорядочением молекулярных цепей. В наполненных композициях такой эффект возможен в условиях разрыхления структуры, ориентирования молекулярных цепей граничных слоев под действием поверхности структурно-активных наполнителей и частичной укладкой их в первичные надмолекулярные образования.

8. Проведены исследования теплофизических свойств (тепло- и температуропроводности, удельной теплоемкости) ПХТФЭ с различным характером упаковки макромолекул, а также содержащего структурно-активные наполнители.

Анализ их результатов совместно с результатами определения макроскопических параметров структуры и других вспомогательных физических характеристик полимера позволяет сделать следующие выводы:

- Теплоперенос в кристаллизующемся ПХТФЭ определяется строением, степенью и характером организации его структуры. Коэффициент λ при этом очень чувствителен к: изменению плотности полимера, степени совершенства кристаллитов, наличию макропор и макродефектов, подвижности, жесткости и характеру упаковки полимера.

- Повышение теплопроводности с увеличением степени кристалличности, как правило, носит нелинейный характер, т.к. зависит от степени совершенства кристаллитов и состояния надмолекулярной структуры полимера в целом. Например, при практически неизменной степени кристалличности коэффициент λ ПХТФЭ, содержащего кристаллиты высокой степени совершенства, может возрасти до 50%. В то же время, повышение степени кристалличности на 10-12% при одновременном понижении совершенства кристаллитов может не приводить к повышению его теплопроводности.

- Установлено, что в наполненных композициях резкое повышение коэффициента λ полимера-матрицы (в 2,0 - 3,5 раза) при средних и больших концентрациях наполнителей связано преимущественно с ориентацией полимера в граничных слоях под действием поверхности структурно-активных наполнителей.

Таким образом, наряду с общепринятым фактом возможных структурных изменений при малых содержаниях наполнителей, в случае применения структурно-активных наполнителей в полимерной матрице возможны также глубокие структурные изменения при средних и больших содержаниях наполнителей, ответственность за которые в основном несут изменения в граничных слоях. Коэффициент теплопроводности при этом может быть одним из чувствительных методов выявления таких изменений.

- Анализ экспериментальных результатов показывает, что

коэффициент α также имеет высокую чувствительность к изменениям степени совершенства кристаллитов, дефектности надмолекулярной структуры и повышенную чувствительность к изменению плотности и жесткости полимера-матрицы.

- Характер температурной зависимости коэффициента теплопроводности ненаполненного и наполненного полимера хорошо описывается, исходя из представлений об изменении его дефектности в процессе нагревания: ниже температуры стеклования крутизна зависимости $\lambda = f(T)$ определяется дефектностью структуры полимера и ее уменьшением при нагревании вследствие частичного расширения полимера в макропоры; в высокоэластическом состоянии, — в основном интенсивность увеличения величины свободного объема.

9. Результаты опытов удовлетворительно объясняются с позиций применения к полимерам основных положений фононной теории теплопроводности низкомолекулярных твердых тел.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на семинаре по тепловым свойствам полимеров, организованном лабораторией физики полимеров ордена Ленина Института элементоорганических соединений АН СССР совместно с секцией физики полимеров ЦП ВХО им. Д.И.Менделеева и Комиссией по механике и физике полимеров при Президиуме АН СССР (Москва, декабрь 1971 г.); на IV Всесоюзном совещании по тепло- и массообмену (Институт тепло- и массообмена АН БССР, Минск, май 1972 г.); на симпозиуме по исследованию фазовых переходов акустическими и др. методами (МОПИ им.Н.К.Крупской, Москва, февраль 1973 г.); на I Республиканской конференции молодых ученых по химии и фи-

зико-химии высокомолекулярных соединений (Институт высокомолекулярных соединений АН УССР, февраль 1973 г.). Кроме того по диссертации опубликованы следующие работы:

1. В.М.Барановский, Е.Е.Даниленко, В.В.Левандовский, Теплофизические свойства некоторых кристаллических полимеров, содержащих коллоидные металлы, "Поверхностные явления в дисперсных системах (реферативная форма)", "Наукова думка", Киев, 1971, стр.48.

2. В.М.Барановский, В.П.Дущенко, В.В.Левандовский, Н.Е.Харитинич, Е.Е.Даниленко, Влияние термообработки и концентрации графита на теплопроводность некоторых фторсодержащих полимеров, Сб. "Теплофизические свойства полимерных материалов и теплообменные процессы в легкой промышленности", КТИП, Киев, 1971, стр.50.

3. В.М.Барановский, В.П.Дущенко, Э.М.Натансон, В.В.Левандовский, В.М.Чегорян, Б.П.Демьянюк, О температурной зависимости теплофизических свойств антифрикционного материала на основе фторопласта - 4 и бронзы, Механика полимеров, 6, 1971, 1053.

4. В.П.Дущенко, В.М.Барановский, Н.И.Шут, В.Р.Левандовский, Исследование теплофизических свойств некоторых кристаллизующихся полимеров, Сб. докладов и сообщений IV Всесоюзного совещания по тепло- и массообмену, Тепло- и массоперенос, Минск, т.7, 1972, стр.357.

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

6. В.В.Левандовский, В.П.Дущенко, В.М.Барановский, В.С.Тытченко, Ю.И.Ганниченко, Влияние надмолекулярной структуры на удельную теплоемкость полихлортрифторэтилена, Сб. "Физика твердого тела", КГПИ им.А.М.Горького, Киев, 1972, стр.170.

7. В.В.Левандовский, В.М.Барановский, Ю.И.Ганниченко, В.П.Дущенко, О влиянии степени организации надмолекулярной структуры расплава на удельную теплоемкость и кристаллизацию полихлортрифторэтилена, Сб. "Физика твердого тела", КГПИ им.А.М.Горького, Киев, 1972, стр.179.

8. В.В.Левандовский, Н.И.Шут, В.М.Барановский, Исследование плотности упаковки макромолекул некоторых наполненных кристаллизующихся полимеров, Тезисы докладов I Республиканской конференции молодых ученых по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений, "Наукова думка", Киев, 1972, стр.52.

БФ-24628. Подписана в печать 21.III.73г. Объем 1,5 л.
Тираж 200 . Зак. 2296.

Киевская книжная типография научной книги. Репина 4.