

Ш198

587/—

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А. М. Горького

На правах рукописи

Н. И. ШУТ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ

/ 01.054 - 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 - 1972

НБ НПУ



100207636

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 ДУЩЕНКО В.П.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор ЮДИН А.В.,

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

Ведущее предприятие - Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, неструктурная лаборатория физико-химии коллоидных металлов.

Автореферат разослан " " _____ 1972 г.

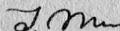
Защита состоится " " _____ 1972 г.

на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им.А.М.Горького /252030, Киев-30, ГСП, ул.Пирогова,9/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА,
кандидат физико-математических наук,

доцент



И.И.ТЫШИНА

Одной из основных задач молекулярной физики полимеров является установление взаимосвязи между теплофизическими свойствами /ТФС/ полимеров в блоке, их структурой и строением. Знание такой взаимосвязи позволит наряду с рациональным и эффективным использованием полимерных материалов сформулировать также и практические рекомендации по созданию полимеров, с наперед заданным комплексом улучшенных физических свойств.

Эти задачи находят свое отражение в решениях XXIV съезда КПСС, где прямо указывается на "создание и освоение новых, наиболее экономичных материалов, в том числе полимерных"^{х/}.

В.А.Каргиным, П.А.Ребиндером, Г.Л.Слонимским, С.Я.Френкелем, Ю.С.Липатовым, П.В.Козловым, Т.И.Соголовой и др. исследователями было показано, что физические свойства полимеров во многом определяются характером надмолекулярных образований.

Для частично кристаллических полимеров, как было показано работами Каргина с сотрудниками, изменение и регулирование структуры и физических свойств наиболее эффективно может быть достигнуто путем введения различных добавок.

Среди многообразия физических свойств полимеров, особое место занимает теплофизические. Это обусловлено тем обстоятельством, что как изготовление различных деталей, узлов машин, так и их эксплуатация в преимущественном большинстве случаев связана с теми или иными тепловыми процессами.

Однако, несмотря на это, работ касающихся исследования именно теплофизических свойств полимеров в блочном состоянии в широком интервале температур, очень немного. И, как показал

х/ Материалы XXIV съезда КПСС, М., Политиздат, 1971, стр.242.

анализ литературных данных, почти совершенно не изученным является вопрос о влиянии наполнителей на ТЭС частично кристаллических полимеров и установлении связи между изменениями этих свойств и изменениями структуры, происходящими под действием твердой поверхности наполнителя.

Создавшееся положение в области исследования ТЭС как ненаполненных, так и наполненных полимерных материалов в значительной степени, наряду с практическими нуждами, тормозит также и создание стройной теории теплопереноса в полимерах и композициях на их основе.

Вышеизложенное здесь и определило основные задачи наших исследований, выполненных в данной работе:

1. Исследование влияния различных дисперсных наполнителей на теплофизические свойства матричных систем на основе частично кристаллических полимеров.
2. Исследование влияния наполнителей, обладающих различной формой, размерами частиц и физико-химической природой поверхности на изменение кристаллической структуры на разных уровнях надмолекулярной организации.
3. Установление взаимосвязи между изменениями ТЭС наполненных систем и изменениями структуры на разных уровнях ее организации под действием наполнителей.
4. Выяснение влияния структурно-геометрических и теплофизических характеристик наполнителей на явления теплопереноса в наполненных системах. Проведение сравнения экспериментальных значений коэффициента теплопроводности с расчетными, выполненными по формулам смешения.

При решении поставленных задач, нами использованы современные методы исследования теплофизических свойств и структуры полимеров.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и списка цитируемой литературы. Экспериментальная часть диссертации иллюстрирована 65 рисунками и 12 таблицами.

I

Первая глава содержит литературный обзор, посвященный рассмотрению некоторых вопросов теплопереноса в ненаполненных и наполненных частично кристаллических полимерах.

Для качественного объяснения экспериментальных результатов относительно ТЭС ненаполненных и наполненных полимеров использовались некоторые основные положения фоновой теории Дебая для низкомолекулярных твердых тел. В связи с этим проведен обзор современных представлений о механизме теплопереноса в твердых телах, дается анализ возможных механизмов рассеяния фононов, а также факторов, определяющих изменения ТЭС.

В этой главе рассмотрены также имеющиеся в литературе сведения о влиянии кристаллической структуры на теплофизические свойства полимеров и дан их критический анализ. Рассматриваются основные представления о влиянии наполнителей на свойства и структуру кристаллических полимеров и приводятся результаты, имеющиеся в литературе сведений о влиянии наполнителей на ТЭС полимерных систем.

Анализ опубликованных работ по ТЭС полимеров позволяет сделать вывод, что в литературе практически отсутствуют сведения о связи между изменениями теплофизических свойств и

изменениями кристаллической структуры на разных уровнях ее надмолекулярной организации, происходящими под действием твердой поверхности наполнителя.

Приводится анализ наиболее широко применяемых в теплофизических расчетах формул смешения применительно к матричным полимерным системам.

П.

Во второй главе проведено описание объектов исследования теплофизических и некоторых физико-химических свойств полимерных композиций.

В качестве полимерных объектов исследования взяты полимеры Кусковского химического завода: полиформальдегид/ПФА/ марки А с молекулярной массой $6,5 \cdot 10^4$ и сополимер формальдегида с 1,3 диоксоланом молекулярной массы $4+5 \cdot 10^4$.

Как стабилизирующие добавки для ПФА применялись полиамид 54 и дифениламин, каждый в количестве 2% к весу полимера.

Исследование ПФА и СФД представляет интерес в связи с тем, что они весьма перспективны для массового применения в народном хозяйстве страны. Кроме того, ПФА и СФД являются типичными кристаллизующимися полимерами, и закономерности, обнаруженные при исследовании влияния наполнителей на теплофизические свойства и структуру, вероятно, могут быть характерны и для других частично кристаллических полимеров.

С другой стороны, исследование влияния наполнителей на ТЭС и структуру ПФА и СФД, отличающихся строением главной цепи, позволит выяснить и уточнить механизм действия наполнителей на эти полимеры.

Для предварительного проведения опытов с целью выяснения вопроса о возможности применения фононной теории Дебая

к полимерам, использованы промышленные ненаполненные полиэтилен низкой плотности /ПЭНП/ П-2020, полиамидная смола 54./П-54/ и др.

В качестве наполнителей для ПТА и СЭД были выбраны аэросил /А/, частицы сферической формы размером 0,02 мкм; каолин Просьяновского месторождения /К/, частицы неправильной формы размером 1-4 мкм; кварцевый песок /КП/ разных фракций, частицы околосферической формы размером: КП-1 /4-10 мкм/, КП-2 /50-74 мкм/, КП-3 /70-100 мкм/, КП-4/100-160 мкм/; муллит /М/, частицы иглообразной формы длиной 30-300 мкм и шириной 3-8 мкм; порошок железа, частицы сферической /Fe-1/ и околосферической/ Fe-2/ формы размером соответственно 3-5 и 100-160 мкм.

Содержание наполнителей в образцах составляло 1,5, 10, 20, 30 весовых процентов.

Такой широкий выбор наполнителей, а также диапазон их концентраций позволяют выяснить влияние структурно-геометрических и теплофизических свойств наполнителей на температурные и концентрационные зависимости ТК полимерных композиций.

Все объекты исследования готовились методом горячего прессования на специально созданной нами установке, позволяющей многократно воспроизводить температурный режим нагревания и линейного охлаждения. Контроль и регулирование температуры образца в прессформе осуществлялось от медь-константановой термопары прибором ПСМР 2-03. Температурный режим приготовления ненаполненных и наполненных ПТА и СЭД следующий: нагрев со скоростью 0,07-0,09 град/с, выдержка при 463 К соответственно 20 и 15 мин. под давлением 120 МН/м²

и линейного охлаждения со скоростью 0,05 град/с.

На основании анализа существующих методов определения коэффициентов теплопроводности λ и температуропроводности a полимеров, в данной работе был выбран динамический метод монотонного разогрева исследуемых материалов, разработанный Г.Н.Дульневым, Е.С.Платуновым и В.В.Курепиным. Для исследования температурных и концентрационных зависимостей удельной теплоемкости C_p был выбран метод теплового анализа, разработанный Ю.П.Барским.

Измерения коэффициентов λ , a и C_p проведены в температурном интервале 303-433 К на установках, изготовленных в лаборатории теплофизики дисперсных и полимерных материалов КПИ им.А.М.Горького. Регистрация электрических сигналов проводилась с помощью самопишущих приборов ЭПП-09М.

Для определения коэффициентов λ и a промышленных ПЭНП и П-54 был использован нестационарный метод источника постоянной мощности, предложенный А.В.Вержинской.

Исследование структуры на тонком уровне ПЭА и СБД проведено на дифрактометре УРС-50 ИМ с помощью гониометрической приставки ГП-4. Средние эффективные размеры кристаллитов рассчитывались по уравнению ЛАУЭ-СЕЛЯКОВА, связывающего размер кристаллита с шириной интерференции дифрактограммы. Для исследованных полимеров использованы две интерференции "100" $/2\theta = 22^\circ 45'$ и "105" $/2\theta = 34^\circ 12'$. Интерференция от паратропной плоскости "100" позволяет оценить средний поперечный размер кристаллита - длину, а интерференция "105" /отражение от плоскости близкой к базисной/- высоту кристаллита. Поправка на инструментальное уширение

производилось путем вычитания ширины первичного пучка из ширины дифракционной линии.

Исследование структуры на надмолекулярном уровне производилось оптическим методом на поляризационном микроскопе МИН-8 и металлографическом микроскопе МИМ-8М. Электронно-микроскопические исследования проводились на приборе УЭМВ-100В. Структура исследовалась в пленках и блочных образцах. Дифференциальные кривые распределения сферолитов по размерам строились по методу Спектора, в основу которого положено распределение хорд по сечению образца и математический переход к распределению частиц по размерам.

Содержание кристаллической фазы X в ненаполненных и наполненных образцах ПДА и СФД вычислялась несколькими методами: рентгенографическим X_p - из соотношения интегральных интенсивностей излучения рассеянного кристаллическими и аморфными областями в области углов дифракции 2θ от 15 до 60° ; дилатометрическим X_d - рассчитывалась из измерений плотности в перерасчете на содержание полимера в образце. Плотность определялась методом гидростатического взвешивания в бидистиллированной воде при 298 K ; калориметрическим X_k - рассчитанным из теплот плавления по формуле $X_k = \Delta H_{пл}^* / \Delta H_{пл}$, где $\Delta H_{пл}^*$ -энтальпия плавления, измеряемая экспериментально, $\Delta H_{пл}$ -энтальпия плавления в расчете на полимер со 100-й кристалличностью. Величина $\Delta H_{пл}^*$ определялась из термограмм плавления, полученных методом дифференциально-термического анализа, на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Э.Эрдеи. Величина $\Delta H_{пл}$ рассчитывалась для образца с известной степенью кристаллич-

ности, определенной рентгенографически. Кроме того, упорядоченность систем качественно оценивалась ИК-спектроскопическим методом по отношению интенсивностей полос E_{632}/E_{1424} . Полоса E_{1424} выбрана как внутренний стандарт, E_{632} - как характеризующая кристаллическую "фазу" полимера. Проводилась также качественная оценка температурной зависимости степени кристалличности.

Для определения скорости распространения ультразвука $/U_{38}/$ в полимерах в широком интервале температур и концентраций наполнителей, была создана лабораторная установка по методу ударного возбуждения. В качестве излучателей и приемников ультразвука использована керамика ЦТС. Измерения проводились в интервале температур 293-443 К на частотах 0,44; 0,98; 1,88 Мгц.

Проведена оценка точности работы экспериментальных установок по определению коэффициентов λ , α , C_p и U_{38} . Коэффициент надежности задавался равным 0,9. Относительная погрешность измерений ненаполненных образцов была равна соответственно 7,0; 2,2; 2,4 и 1,5%. Для высоко наполненных систем погрешность измерения была на 2-3% больше.

III

В третьей главе диссертации излагаются результаты экспериментального исследования влияния наполнителей на кристаллическую структуру полимера-матрицы ПФА и СФД на разных уровнях ее надмолекулярной организации.

Комплексное применение методов структурно-чувствительных к порядку на разных уровнях организации ПФА и СФД, позво-

лило получить всестороннюю информацию о механизме влияния применяемых нами наполнителей на структуру полимеров.

Введение наполнителей сопровождается существенным изменением структуры полимера-матрицы. В таблице I приведены экспериментальные результаты исследования влияния наполнителей на кристаллическую структуру на тонком и надмолекулярном уровнях для некоторых систем ПФА и СФД.

Общим для всех наполнителей является возрастание поперечного размера L_{100} при малых концентрациях добавок: 1% для аэросида и каолина и 1-10% для муллита. По мере увеличения концентрации добавок значения L_{100} проходят через максимум и начинают резко уменьшаться, достигая при 20% наполнителей значений меньших, чем у исходного полимера. Размер

L_{105} , характеризующий высоту складки, изменяется для разных наполнителей по-разному. Для системы ПФА-аэросил и ПФА-муллит, как и для величины L_{100} , наблюдается прохождение через максимум, а в случае системы ПФА-каолин эта величина практически не зависит от концентрации наполнителя. Для СФД, наполненного этими же наполнителями наблюдаются аналогичные зависимости размеров L_{100} и L_{105} от концентрации наполнителя. Однако, абсолютные значения величин размеров L_{100} и L_{105} ниже /таб. I/, что объясняется различным химическим строением исследованных полимеров.

Зависимости степени кристалличности от концентрации наполнителей идентичны описанным выше для размеров L_{100} , которые во всех случаях для малых концентраций наполнителей проходят через максимум. Высота максимума увеличивается в ряду каолин, аэросил, муллит. В этом же ряду его положение

ТАБЛИЦА I. Влияние наполнителей на кристаллическую структуру ПБА и СФД.

Полимерная система		Параметры структуры				
		Размеры кристаллитов, Å		Степень кристалличности, %		Средние размеры сферолитов, мкм
		"100"	"105"	\mathcal{X}_p	\mathcal{X}_d	
ПБА	0%	550	250	74	72	174
ПБА+	1%	670	350	76	76	158
муллит	5%	750	350	83	80	90
	10%	750	220	82	72	-
	20%	450	270	67	63	-
ПБА+	1%	660	340	77	73	44
аэросил	5%	607	300	68	52	32
	10%	553	260	66	45	-
	20%	400	230	57	35	-
ПБА+	1%	650	250	75	71	-
каолин	5%	590	240	69	66	-
	10%	600	240	61	64	-
	20%	540	250	59	53	-
СФД	0%	340	170	68	-	180
СФД+	1%	400	234	69	-	-
муллит	5%	410	260	73	-	-
	10%	382	237	69	-	-
	20%	390	180	64	-	-
СФД+	1%	495	190	69	-	35
аэросил	5%	424	185	65	-	25
	10%	380	170	60	-	-
	20%	341	149	49	-	-
СФД+	1%	391	174	63	-	-
каолин	5%	368	174	60	-	-
	10%	368	178	53	-	-
	20%	385	140	45	-	-

смещается в область все больших содержаний наполнителей. Прохождение величины \mathcal{E} через максимум с увеличением концентрации наполнителей наблюдалось нами и для систем содержащих частицы одинаковой физико-химической природы поверхности, но разных размеров /КП-1 и КП-2/. Максимум величины \mathcal{E} для системы ПФА+КП-2 смещается в область более высоких концентраций /5-10%/, в сравнении с системой ПФА+КП-1, что объясняется различными значениями величины поверхности наполнителя.

Для систем СФД наблюдались аналогичные зависимости степени кристалличности от концентрации наполнителей/табл. I/ Численные значения величины \mathcal{E} систем СФД меньше, чем для идентичных систем ПФА.

Подобные зависимости размеров кристаллитов и степени кристалличности от концентрации наполнителей для систем ПФА и СФД не зависят от природы поверхности твердой фазы и свидетельствуют, очевидно, об одинаковом механизме действия аэросила, каолина и муллита на структуру этих полимеров.

Сравнение значений величины \mathcal{E} и характера ее зависимости от концентрации наполнителей, полученных разными методами, позволило выяснить различные стороны влияния наполнителей на структуру исследованных полимеров.

Проведено сравнение экспериментальных значений плотности систем с рассчитанными по формуле аддитивности. Показано, что в области малых концентраций наполнителей происходит образование структуры с более плотной упаковкой макромолекул полимера. Эти результаты находятся в непосред-

ственной связи с результатами приведенными выше.

Дается объяснение наблюдаемым зависимостям величины \bar{X} , размеров L_{100} и L_{105} кристаллитов от содержания наполнителей, основанное на современном представлении о строении и структуре частично кристаллических полимеров. Рост размеров кристаллитов и степени кристалличности ПГА и СГД при малых добавках наполнителей объясняется тем, что кристаллизация в присутствии твердой поверхности начинается при более высоких температурах и проходит, таким образом, в условиях большей подвижности макромолекул полимера. Как было показано нами, образование более совершенной кристаллической структуры полимера в присутствии твердой поверхности наполнителя связано также и с уменьшением свободной поверхностной энергии образования кристаллитного зародыша.

Введение малых добавок наполнителей сопровождается и изменением надмолекулярной структуры полимеров/таб. I./: уменьшением средних размеров сферолитов, изменением их распределения за счет повышения числа гетерогенных центров кристаллизации. При этом, как видно из результатов, представленных в таблице, наиболее интенсивно уменьшает средние размеры введение аэросила.

Введение больших концентраций наполнителей /20-30%/ приводит к уменьшению размеров кристаллитов, степени кристалличности /таб. I./, отклонениям плотности систем от аддитивности свидетельствующем об разрыхлении структуры полимера-матрицы. Это объясняется тем, что наряду с инициированием кристаллизации в блоке полимера, наполнитель может также способствовать понижению сегментальной подвижности

макромолекул полимера вблизи твердой поверхности, что приводит к подавлению процесса кристаллизации. Чем больше частиц, тем сильнее влияние этого фактора. Поэтому, при этих концентрациях наполнителей начинают больше оказывать влияние не термодинамические, а кинетические и стерические факторы.

Наряду с непосредственной оценкой основных параметров кристаллической структуры рентгенографическим и оптическим методами, нами широко применялось изучение изменений структуры в блоке, путем экспериментального определения или расчета некоторых термодинамических и акустических параметров полимерных систем: энтальпии, температуры, энтропии и температурного интервала плавления, скорости распространения ультразвука и адиабатической сжимаемости.

Энтропия плавления рассчитывалась по формуле $\Delta S_m = \Delta H_m^k / T$

Значения ΔH_m^k для образцов с известной степенью кристалличности составляли величины 38,5 и 33 кал/г / $1,61 \cdot 10^5$ и $1,38 \cdot 10^5$ Дж/кг/, что в перерасчете на полимер со 100-й кристалличностью становится соответственно 52 и 48,5 кал/г / $2,18 \cdot 10^5$ и $2,08 \cdot 10^5$ Дж/кг/.

Зависимости вышеназванных микрофизических параметров от концентрации наполнителей подтверждают полученные ранее результаты исследования структуры прямыми структурными методами.

За основной параметр, характеризующий теплоперенос в полимерах может быть взята усредненная по всем фазам длина свободного пробега \bar{l} , определяемая из соотношения $\bar{l} = 3 \cdot \lambda / c_p \cdot v_{zv} \cdot \rho$, где ρ - плотность, v_{zv} - скорость распространения ультразвука, принимаемая равной скорости

распространения фононов. Проведен расчет эффективной длины свободного пробега фононов $\bar{\ell}$ и ее зависимости от температуры и концентрации наполнителей. Показано, что величина $\bar{\ell}$ очень чувствительна к изменениям структуры на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

IV

В четвертой главе диссертации представлены результаты экспериментального исследования теплофизических свойств матричных систем на основе полиформальдегида и его сополимера и проведено установление их связи со структурой на тонком и надмолекулярном уровнях.

Обсуждение экспериментальных результатов проводится в терминах принятого нами модельного представления, согласно которому полимерная система рассматривается как матричная, с применением некоторых основных положений фоновой теории теплопереноса низкомолекулярных твердых тел.

Проведенный в первой главе анализ явлений теплопереноса в твердых телах позволяет сделать выводы, что для частично кристаллических полимеров основными факторами, обуславливающими рассеяние теплового потока, следует считать фоновые взаимодействия и структурное рассеяние фононов. Особенности строения и структуры частично кристаллических полимеров обуславливают и особенности механизма теплопереноса в них.

Введение наполнителей порождает специфические условия для распространения и рассеяния фононов. Это связано прежде всего с наличием граничного /приповерхностного/ слоя полимера вокруг частиц наполнителя, со свойствами отличаю-

щимися от свойств полимера в объеме. Поэтому, механизм теплопереноса в наполненных полимерных системах имеет еще более сложный характер, чем в ненаполненных.

В таблице 2 представлены некоторые результаты экспериментального исследования теплофизических свойств наполненных полимерных систем ПФА и сравнение их с расчетными данными.

ТАБЛИЦА 2. Теплофизические свойства систем ПФА /T=323 K/

Полимерная система	Теплофизические коэффициенты				
	Теплопроводность		Теплоемкость		
	Вт/м. град		Дж/кг. град		
	эксперим.	Расчетн. /Оделевского ф-е	эксперим.	Расчетн. по ф-е аддит-и	
	λ_3				
ПФА	0,46	-	1520	-	
ПФА+муллит	1%	0,50	0,46	1490	1511
	5%	0,65	0,49	1440	1469
	10%	0,75	0,52	1400	1418
	20%	0,85	0,58	1340	1316
	30%	0,-	0,-	1300	1214
ПФА+аэросил	1%	0,50	0,46	1480	1511
	5%	0,48	0,47	1450	1476
	10%	0,46	0,49	1420	1433
	20%	0,54	0,54	1370	1346
	30%	0,59	0,59	1320	1259

Исследование влияния изменений кристаллической структуры полимера-матрицы на теплофизические коэффициенты ПФА и СФД проведено нами на примере матричных систем, содержащих в качестве наполнителей аэросил, каолин и муллит.

Введение малых добавок наполнителей приводит к возрастанию коэффициента λ . Однако интенсивность роста коэффициента различна для разных полимерных систем /табл.2/. Так, введение 1% аэросила и муллита увеличивает коэффициент λ на 11%, а введение каолина практически его не изменяет. Наполнение 5% увеличивает коэффициент λ для систем ПБА+А и СФД+А /табл.2/. При этих концентрациях наполнителей уже наблюдаются различия между экспериментальными и расчетными значениями коэффициента λ . Такие различия между коэффициентами λ_2 и $\lambda_{расч.}$, а также характер изменения коэффициентов λ_2 , как было показано нами, объясняются структурными изменениями полимера-матрицы на разных уровнях ее организации, которые произошли под действием твердой поверхности наполнителя. Проведена качественная оценка влияния различных структурных характеристик, рассмотренных в третьей главе диссертации, на коэффициент λ систем. Изменение высоты кристаллита /размер L_{105} / оказывает большее влияние на изменение коэффициента λ , в сравнении с влиянием размера L_{100} . Это, по-видимому, объясняется тем обстоятельством, что вдоль оси макромолекулы тепловой поток распространяется с более высокой скоростью, чем в направлении перпендикулярном оси /размер L_{100} .

Длина свободного пробега фононов для ненаполненного ПБА равна 2,63 Å. Присутствие малых добавок наполнителей увеличивает $\bar{\ell}$ до значений 2,94, 2,87 и 3,00 Å для систем ПБА, содержащих 1% аэросила, кварцевого песка КП-2 и муллита соответственно. Это объясняется тем, что структурное рассеяние фононов для малонаполненных систем уменьшается, вследствие образования более совершенной структуры на

тонком молекулярном и надмолекулярном уровнях /табл. I/.

Увеличение концентрации наполнителя /10-20%/ приводит к различному характеру изменения коэффициента λ систем. Для матричной системы ПБА+М коэффициент λ растет и стремится к насыщению. Для матричной системы ПБА+А происходит уменьшение коэффициента λ /табл. 2/. Изменения коэффициента λ при этих концентрациях объясняется совместным влиянием изменений структуры и коэффициента теплопроводности наполнителя. Так, размеры кристаллитов и степень кристалличности уменьшаются /табл. I/, увеличивается дефектность структуры полимера-матрицы. Как показали оптико-и электронно-микроскопические исследования структуры, при этих концентрациях происходит образование агрегатов частиц наполнителя и их непосредственных контактов. При наличии непосредственных контактов частиц резко возрастает влияние теплопроводности наполнителя. Для СФД, содержащего эти же наполнители, характер изменения коэффициента λ , с изменением концентрации наполнителей имеет вид аналогичный для соответствующих систем ПБА. Значения коэффициента λ , систем СФД меньше, чем ПБА. Для ненаполненного СФД $\lambda = 0,3$ Вт/м.град. Меньшие значения λ СФД объясняются различным химическим строением макромолекул полимеров и как следствие, различной способностью к образованию совершенных структур, о чем свидетельствует уменьшение размеров кристаллитов и степени кристалличности /табл. I/.

Исследование влияния граничных слоев полимера и размеров частиц наполнителя на коэффициент λ полимерных систем было проведено на примере композиций ПБА+КП разных фракций.

Ю.С.Липатовым с сотрудниками разработана и экспериментально подтверждена концепция о том, что в изменении физических свойств наполненных систем существенное значение имеет наличие граничного слоя вокруг частиц наполнителя, в котором макромолекула принимает меньшее число конформаций по сравнению с таковыми в объеме полимера.

Наличие граничного слоя вокруг частиц наполнителя, как показано нами, оказывает существенное влияние на явления теплопереноса в наполненных системах ПГА и СФД. Высказано предположение о том, что наличие граничного слоя приводит к "стягиванию" теплового потока к более теплопроводной частице наполнителя. Это уменьшает рассеяние фононов и увеличивает коэффициент λ . За условную характеристику толщины граничного слоя нами взята величина равная отношению массы полимера, содержащегося в системе к величине поверхности наполнителя при данной концентрации. Величина удельной поверхности наполнителей рассчитывалась, исходя из истинных размеров частиц.

Величина C_p ПГА и СФД равномерно уменьшается с ростом концентрации наполнителей /табл.2/. Однако, эти уменьшения не являются аддитивными. Так, например, при содержании 1% аэросила и 5% муллита наблюдаются максимальные отклонения $\Delta C_p = C_p - C_{ад}$ экспериментальных значений от аддитивных /табл.2/. При этих же содержаниях наполнителей наблюдаются и максимальные изменения параметров кристаллической структуры /степени кристалличности, размеров кристаллитов, сферолитов/. При больших концентрациях наполнителей $\Delta C_p > 0$, что свидетельствует об разрыхлении структуры полимера-матрицы, образовании микропустот, раковин и пр., о чем свидетельствуют и непосредственные оптико-и электронно-микроскопические наблюдения, а также увеличение поглощения напол-

ненных систем.

Коэффициент температуропроводности α с увеличением концентрации наполнителей возрастает. Сравнение экспериментальных значений коэффициента α с расчетными по формуле $\alpha = \lambda / c_p \cdot \rho$ показало, что для чистого ПДА расхождение составляет 5-8%, а для системы ПДА+10% КП-2 - 36%. Такое расхождение объясняется, по-видимому, дефектностью структуры полимера-матрицы и увеличением погрешности измерения величин, входящих в эту формулу /особенно плотности/.

Температурные зависимости теплофизических свойств полимерных систем ПДА и СЭД изучены нами в интервале 293-443К. Выбор температурного интервала обусловлен, главным образом, задачами практического использования этих конструкционных пластиков.

Для зависимостей C_p/T характерно линейное возрастание до температуры 363 К, после чего происходит более сильное нелинейное возрастание. Отклонение от линейности связано с увеличением подвижности на границах кристаллических и аморфных областей. Это согласуется с результатами полученными Урманом, Слоником и Перепечко другими физическими методами. После температуры 413 К темп роста C_p резко увеличивается. Последнее связано с началом плавления кристаллитов/область предплавления/. Для наполненных систем наблюдаются аналогичные зависимости C_p/T . Для матричных систем на основе СЭД зависимости C_p/T имеют характер идентичный как и для зависимостей C_p/T систем ПДА.

Зависимость коэффициента λ от температуры исследованных систем рассматривается с точки зрения увеличения рассея-

ния фононов на подвижных элементах структуры и ангармонических колебаниях атомов кристаллической решетки.

С увеличением температуры коэффициент λ ПФА уменьшается. В интервале 373-403 К темп уменьшения коэффициента λ несколько замедляется, что связано с увеличением рассеяния фононов на границах кристаллических и аморфных областей, вследствие увеличения их подвижности. После 403 К начинается резкое уменьшение коэффициента λ , что связано с интенсивным рассеянием фононов вследствие начала разрушения кристаллитов /область предплавления/. Об этом свидетельствуют также и полученные нами зависимости степени кристалличности от температуры для систем ПФА. Уменьшение коэффициента λ в исследованном температурном интервале происходит также и вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия в направлении перпендикулярном оси макромолекулы и изменения расстояния между витками молекулярной спирали. Об этом свидетельствует характер зависимости межплоскостных расстояний d_{100} и d_{105} от температуры, полученные нами для ячейки ПФА. На увеличение рассеяния фононов с температурой указывает уменьшение эффективной длины свободного пробега фононов до значения $1,8 \text{ \AA}$ при 393 К.

Для всех исследованных наполненных композиций ПФА и СФД коэффициенты λ и a убывает с ростом температуры. Предложена эмпирическая формула для зависимости λ/T систем ПФА. Изменение темпа уменьшения коэффициента λ для систем ПФА и СФД, содержащих наполнители разной формы, размеров частиц и физико-химической природы поверхности от концентрации, объясняются дефектностью кристаллической структуры, аморфизацией полимера-матрицы и различной толщиной и свойствами

граничного слоя вокруг частиц наполнителей при различных их содержаниях.

Исследование влияния размеров сферолитов на явления теплопереноса проведено на пластифицированных системах нестабилизированного ПФА_Н. Размеры сферолитов изменялись путем введения дифениламина /ДФА/, используемого в качестве пластификатора. Пластификатор вводился в ПФА_Н путем растворения в этиловом спирте с последующим его испарением.

Введение небольших добавок ДФА /2-5%/ уменьшает коэффициент λ ПФА_Н. Учитывая то, что размеры сферолитов при этом возрастают, а степень кристалличности систем ПФА_Н+2 и 5% ДФА больше, чем ПФА_Н, следует заключить, что большие по размерам сферолиты пластифицированных систем рассеивают фононы интенсивнее, чем меньшие сферолиты ПФА_Н. Это объясняется тем, что крупные сферолиты являются более дефектными с менее плотной упаковкой фибрилл и большими межфибриллярными промежутками.

При увеличении содержания ДФА в системе до 10-20% происходит дальнейшее уменьшение коэффициента λ , что объясняется как уменьшением степени кристалличности систем, так и влиянием меньших значений коэффициента λ ДФА.

На основании полученной информации, в работе высказываются некоторые общие соображения о явлениях теплопереноса в ненаполненных и наполненных частично кристаллических полимерах. Делаются выводы, что в ненаполненных полимерах рассеяние фононов может происходить на границах раздела кристаллитов, сферолитов, на межфибриллярных участках одного и того же сферолита и на ангармонических колебаниях атомов кристаллической решетки.

В наполненных полимерах появляются дополнительные факторы, оказывающие влияние на явления теплопереноса. Ими являются: наличие граничного слоя вокруг частиц наполнителя, наличие границы раздела фаз полимер-наполнитель, форма, размеры и концентрация наполнителей, теплофизические свойства наполнителя.

О Б Щ И Е В Ы В О Д Ы

1. Исследовано влияние наполнителей: аэросила, каолина, иглообразного муллита, кварцевого песка разных фракций порошка железа на теплофизические свойства /коэффициенты теплопроводности, температуропроводности, удельной теплоемкости/ полимерных систем на основе полиформальдегида и сополимера формальдегида с 1,3 диоксоланом в широком интервале температур /293-443 К/. Установлена зависимость между изменениями теплофизических свойств и изменениями структуры на тонком и надмолекулярном уровнях ее организации.

2. Рентгенографическим, калориметрическим, dilatометрическим, ИК-спектроскопическим, оптическим и электронно-микроскопическим методами проведено исследование влияния наполнителей на основные параметры кристаллической структуры полимера на разных уровнях ее строения. Применение физических методов, чувствительных к упорядочению структуры в кристаллических и аморфных областях полимера позволило провести глубокий и всесторонний анализ изменения ТЭС исследуемых полимерных систем.

3. Исследовано влияние минеральных наполнителей, состоящих из частиц различных размеров, формы и физико-химической природы поверхности на размеры кристаллитов, сферолитов и степень кристалличности ПДА и СФД.

Показано, что в области малых концентраций /1-5%/ наполнителей происходит образование более крупных кристаллитов, повышается содержание кристаллической фазы в полимере, уменьшаются средние размеры сферолитов, улучшается их распределение по размерам, что свидетельствует о более равновесном состоянии наполненной системы. На образование термодинамически более равновесной системы при малых добавках наполнителей указывают и термодинамические макрофизические характеристики систем /энтальпия, энтропия, температура и температурный интервал плавления/. Введение в полимер наполнителя свыше 10% сопровождается уменьшением указанных величин. Изменения на тонком молекулярном уровне структуры объясняются влиянием наполнителя на термодинамические и кинетические условия кристаллизации полимера, вклад которых в этот процесс различный в области малых и больших содержаний наполнителей. Наиболее структурно активными наполнителями оказались иглообразный муллит, кварцевый песок /размеры частиц 50-74 мкм/ и аэросил.

На основании экспериментальных данных делается вывод об идентичном механизме влияния минеральных наполнителей на тонкий и надмолекулярный уровень структуры в ПБА и СФД.

4. Исследовано влияние изменений структуры полимераматрицы на тонком молекулярном и надмолекулярном уровнях на теплофизические коэффициенты систем ПБА и СФД.

Установлено, что в области малых содержаний наполнителей, изменения теплофизических коэффициентов происходит за счет изменений в структуре полимеров на тонком и надмолекулярном уровнях. При этом происходит уменьшение структурного рассеяния фононов и увеличивается эффективная

длина свободного пробега фононов. С увеличением концентрации наполнителей изменения теплофизических коэффициентов матричных систем ПБА и СФД определяются совместным влиянием изменений структуры полимера и теплофизических свойств наполнителей.

5. Установлено, что явления теплопереноса в наполненных системах в значительной степени определяются толщиной граничного слоя вокруг частиц наполнителя. Показано, что независимо от физико-химической поверхности, существует для каждого наполнителя определенная величина поверхности, при которой влияние граничных слоев полимера на явления теплопереноса наиболее эффективно.

6. Исследовано влияние структурно-геометрических и теплофизических характеристик наполнителей на явления теплопереноса в ПБА и СФД.

Установлено, что влияние формы и размеров частиц наполнителей эффективно происходит в области их больших концентраций; влияние теплопроводности наполнителя на явления теплопереноса также происходит в области больших концентраций и определяется размерами частиц. В области малых концентраций влияние структурно-геометрических факторов наполнителей на явления теплопереноса проявляется посредством их влияния на процесс структурообразования в полимерах.

7. Установлены экспериментально зависимости коэффициентов теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоемкости от температуры. Дано объяснение наблюдаемым зависимостям с точки зрения изменения числа фононов, вследствие их взаимодействия.

8. Показано, что отклонения экспериментальных значений коэффициента теплопроводности от расчетных для исследованных систем ПФА и СФД объясняются несовершенством существующих расчетных формул, не учитывающих структурных изменений полимера-матрицы на различных уровнях ее организации.

9. Показано, что для качественного описания явлений теплопереноса в частично кристаллических полимерах возможно применение некоторых основных положений фононной теории Дебая. В качестве основной характеристики можно использовать усредненную по всем фононам эффективную длину свободного пробега.

Приводятся некоторые общие соображения о явлениях теплопереноса в ненаполненных и наполненных частично кристаллических полимерах.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 2-й Украинской межвузовской конференции по применению полимеров в машиностроении /Ворошиловград, сентябрь 1969г./, на Второй республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям /Одесса, ноябрь 1970 г./, 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./, а также опубликованы в следующих работах:

1. В.М. Барановский, В.П. Дущенко, Н.И. Шут, Ю.Н. Краснобокий, Температурная зависимость теплофизических свойств некоторых полимерных материалов, Пласт. массы, № 9, 66, 1967.
2. Н.И. Шут, В.П. Дущенко, В.П. Соломко, В.П. Должок, В.П. Гордиенко Влияние минеральных наполнителей на структуру и температурную зависимость скорости распространения ультразвука в полиформальдегиде, Сб. "Ультразвук и физико-химические свойства вещества", в.4, Курск, 1970, стр.142.

3. В.П.Соломко, В.П.Дущенко, А.Ш.Гойхман, М.І.Шут і В.П.Гордієнко. Дослідження впливу наповнювачів на структуру поліформальдегіду рентгенографічним методом, Доповіді АН УРСР, сер.Б, 1009, 1970.
4. В.В.Нижник, В.П.Соломко, Т.Р.Лашко, А.Ш.Гойхман, Н.И.Шут, Термографическое исследование плавления и кристаллизации наполненных полимеров, Тезисы докладов Второй республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям "Наукова думка", Киев, 1970, стр.60.
5. В.П.Дущенко, Н.И.Шут, Ю.Н.Краснобокий, В.М.Барановский, А.Ш.Гойхман, Н.Е.Меняйлов, В.Е.Дугинов, П.Г.Лучицкий, Влияние дисперсных наполнителей на структуру и теплофизические свойства полиформальдегида и эпоксидной смолы ЕД-5, Тезисы докладов Второй республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям, "Наукова думка", Киев, 1970, стр.80.
6. Н.И.Шут, В.П.Дущенко, В.М.Барановский, Ю.И.Ганниченко, Г.Я.Земляной. Исследование зависимости теплофизических коэффициентов сополимера формальдегида с диоксоланом и полиформальдегида от температуры и концентрации наполнителей, сб. "Теплофизические свойства полимерных материалов и тепломасообменные процессы в легкой промышленности", Киев, 1971, стр.21.
7. А.Ш.Гойхман, Н.И.Шут, В.П.Дущенко, В.П.Соломко, В.П.Гордієнко, Рентгенографическое исследование влияния наполнителей на кристаллическую структуру полиформальдегида, Высокомолек.соед., А ХШ, 1844, 1971.
8. A.S.Gojhman, V.P.Solomko, V.V.Niznik, N.I.Sut, V.P.Gordienko, The microstructure and the regularities of the crystallization of certain polymers filled with highly dispersed fillers, Summaries, Symposium POLYMERS 71, Varna, October, 7-10, 1971, p.135.