

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

На правах рукописи

РОМУСИК ВАСИЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

Исследование теплового движения и
теплопереноса в некоторых аморфных полимерах и
композициях на их основе

/Диссертация написана на русском языке/

Специальность 01.04.15
"Молекулярная физика"

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

Киев - 1976

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313759

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.Н.ОЛЕЙНИКОВ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Ю.В.ЗЕЛЕНЕВ

кандидат физико-математических наук Ю.Н.КРАСНОБОКИЙ

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

Автореферат разослан " 10 " января 1976 г.

Защита состоится " 11 " февраля 1976 г. на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А.М.Горького /252030, Киев-30, ул.Пирогова, 9/.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
кандидат физико-математических наук, доцент

И.И.ТЫЧИНА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Проблема исследования теплофизических свойств полимеров и композиций на их основе относится к одному из важнейших направлений отечественной науки. Вопросы теплопереноса в настоящее время с большой остротой поставлены техникой производства новых материалов, создаваемых на основе высокомолекулярных соединений, которые находят все более широкое применение в ряде отраслей техники, народного хозяйства и в быту.

Большинство полимерных материалов, применяемых в народном хозяйстве, являются комбинированными гетерогенными системами, среди которых значительный интерес представляют наполненные полимеры. Вместе с тем, имеющиеся представления о механизме влияния наполнителей на структуру и свойства полимеров различных классов еще весьма несовершенны. Прежде всего это относится к структурным изменениям и изменениям в подвижности макромолекул в аморфной полимерной матрице под действием поверхности наполнителей.

Для решения вопроса о получении наполненных полимеров с заданными теплофизическими свойствами необходима общая количественная теория теплопроводности полимеров и композиций на их основе. Создание такой теории требует накопления достоверных экспериментальных данных о теплофизических свойствах полимерных материалов, выяснения физического механизма теплопереноса и закономерностей его изменения при направленном изменении свойств компонентов, составляющих полимерную композицию.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. При выполнении настоящей работы были поставлены следующие задачи:

1. Выяснение причин изменения характера молекулярных движений в аморфной полимерной матрице под действием поверхности различных наполнителей.

2. Исследование характера теплопереноса в аморфных полимерах и композициях на их основе и выяснение возможности интерпретации полученных данных с позиций фоновой теории теплопроводности низкомолекулярных диэлектриков.

3. Выяснение возможности применения формул смешения для расчета теплопроводности наполненных полимерных систем.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. С точки зрения поставленных задач в качестве исследуемых объектов были взяты многокомпонентные аморфные системы - промышленные сополимеры стирола марок МС, СН-20, МСН, содержащие компоненты стирола /СТ/, метилметакрилата /ММА/ и акрилонитрила /НАК/. Соплимер марки МС содержит 40 вес.ч. СТ и 60 вес.ч. ММА; сополимер СН-20 содержит 80 вес.ч. СТ и 20 вес.ч. НАК; сополимер МСН содержит 40 вес.ч. СТ, 52 вес.ч. ММА и 7,5 вес.ч. НАК.

Выбор объектов исследования обусловлен, во-первых, их структурными особенностями. Наличие различных по массе и полярности боковых групп в макромолекулах данных сополимеров позволяет проследить изменение в характере молекулярных движений в аморфной полимерной матрице под действием поверхности частиц наполнителей. Вместе с тем, в настоящее время интерес к исследованиям многокомпонентных полимерных систем возрос, поскольку большинство применяемых полимерных материалов являются комбинированными гетерогенными системами.

Во-вторых, выяснение характера теплового движения и основных закономерностей теплопереноса в подобных системах, исходя из

современных представлений о строении полимерных систем, необходимо как для создания основных положений теории теплопроводности аморфных полимеров, так и установления связи теплофизических характеристик с физико-химическими, термодинамическими и реологическими факторами.

В-третьих, удельный вес сополимеров стирола в общем объеме производимых полимерных материалов растет с каждым годом, поэтому актуальность исследования теплофизических свойств данных систем вполне очевидна.

В-четвертых, многие свойства гомополимеров в определенной мере изучены, что облегчает интерпретацию результатов теплофизических исследований многокомпонентных полимерных систем. Вместе с тем, на данном этапе развития науки о полимерах только линейные полимеры могут быть основой для развития строгих модельных представлений о процессах теплопереноса в высокомолекулярных соединениях и композициях на их основе.

При выборе наполнителей мы руководствовались следующими соображениями: наполнители должны иметь различную химическую природу поверхности, а значит и различный характер взаимодействия с полимером; частицы должны быть различной формы и различной степени дисперсности и отличаться теплофизическими свойствами.

В качестве наполнителей для сополимеров стирола взять следующие: каолин Просяновского месторождения с частицами несовершенной кристаллической структуры / $\rho = 2500 \text{ кг/м}^3$ /, молотый кварцевый песок двух фракций /средний размер частиц - 30 и 80 мкм, $\rho = 2650 \text{ кг/м}^3$ /, алюминиевый порошок /средний размер частиц - 140 мкм, $\rho = 2700 \text{ кг/м}^3$ /, алюминиевая пудра /средний размер частиц 1-2 мкм/, бесщелочное аллюмоборосиликатное стекловолокно, нарезан-

ное в виде цилиндриков - длиной $1 \pm 0,2 \cdot 10^3$ мкм и диаметром 10 мкм, $\rho = 2480$ кг/м³.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ. Результаты диссертации могут быть использованы при разработке основных положений теории теплопроводности аморфных полимеров и композиций на их основе. Приведенные эмпирические закономерности позволяют использовать полученные экспериментальные результаты в работах прикладного и технологического характера.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и цитируемой литературы. Экспериментальная часть иллюстрирована 63 рисунками и 9 таблицами. Перечень использованной литературы содержит 193 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации рассмотрен механизм действия наполнителей на свойства и структуру аморфных полимеров, а также модельные представления о наполненных полимерах, развитые в работах Ю.С.Липатова, И.А.Ускова, В.П.Соломки и других авторов.

На основании работ Ю.В.Зеленева и других авторов рассмотрены вопросы релаксационных явлений в одно- и многокомпонентных системах.

Проведен краткий анализ работ, посвященных вопросам теплопереноса в аморфных полимерах и композициях на их основе, основываясь на работах В.П.Душенко и его школы, а также работах других авторов. Рассмотрены отдельные положения фоновой теории теплопроводности низкомолекулярных диэлектриков в применении к аморфным полимерам, развитые в работах Дебая, Френкеля, Пайерлса, Клеменса, Померанчука, Киттеля, Займана и других.

Во второй главе диссертация приведены основные физико-химические и структурно-геометрические характеристики сополимеров стирола и используемых наполнителей. Описаны технология подготовки объектов к исследованию /очистка сополимеров путем переосаждения, фракционирование и очистка наполнителей/ и изготовление наполненных полимерных композиций методом горячего прессования под давлением.

Здесь же описаны используемые лабораторные установки для определения физических свойств объектов исследования. Известно, что в аморфных полимерах надмолекулярные структуры весьма несовершенны и их изучение привычными методами затруднено. Поэтому для исследования структурных превращений в сополимерах стирола при введении в них наполнителей необходимо было использовать ряд косвенных структурно-чувствительных методов. В качестве таких методов использованы dilatометрия, сорбционный метод, акустический метод, а также современные методы исследования теплофизических свойств /удельной теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности/.

Для dilatометрических исследований была создана установка, при помощи которой, методом гидростатического взвешивания, определялись значения плотности / ρ / и удельный объем / V_{yg} / исследуемых систем.

Измерение скорости распространения ультразвука / V / в полимерных композициях производилось импульсным ультразвуковым методом в специально сконструированной дифференциальной кювете, содержащей излучатель и 2 приемника ультразвуковых колебаний, один из которых - подвижный. Передающей средой служило силиконовое масло. Образцы перед измерениями покрывались защитным

слоем лака. Исследования производились на частотах 0,8-2,5 МГц в температурном интервале 290-420 К.

Исследование температурных зависимостей теплофизических параметров проведено с помощью динамических методов: удельной теплоемкости $/C_p/$ - методом теплового анализа, разработанным Ю.П.Барским и Ю.К.Годовским, коэффициентов теплопроводности $/\lambda/$ и температуропроводности $/a/$ - динамическим методом монотонного разогрева, разработанным Г.Н.Дульневым, Е.С.Платуновым и В.В.Курепиним.

Графические зависимости исследуемых характеристик, представленные в диссертационной работе /глава III, IV/ построены по средним значениям нескольких измерений соответствующих величин.

С помощью теории Стьюдента /метод малых выборок/ определены доверительные интервалы и соответствующие надежности измерения указанных выше физических величин /табл. I/.

Табл. I

№ п/п	Измеряемая величина	Доверительная вероятность	Отклонение от среднего значения
1.	Плотность, ρ	0,951	$\pm 1 \text{ кг/м}^3$
2.	Скорость ультразвука, \mathcal{V}	0,976	$\pm 30 \text{ м/с}$
3.	Удельная теплоемкость, C_p	0,950	$\pm 40 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$
4.	Теплопроводность, λ	0,960	$\pm 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$
5.	Температуропроводность, a	0,992	$\pm 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

Анализ экспериментальных результатов проведен с учетом разброса точек, оцененных с помощью распределения Стьюдента.

Третья глава содержит результаты теоретических обобщений и экспериментальных исследований плотности упаковки структурных элементов в исследуемых сополимерах. Особое место уделяется вопросу исследования плотности упаковки макромолекул в присутствии наполнителей и использование полученных результатов для интерпретации теплофизических свойств наполненных полимерных композиций.

Расчет коэффициента упаковки макромолекул и доли свободного объема в сополимерах стирола и композициях на их основе позволил сделать обоснованные предположения о возможных изменениях в подвижности макромолекул и их надмолекулярных образований с увеличением температуры и концентрации наполнителей. Показано изменение плотности упаковки макромолекул в полимерных композициях при их термообработке и введении пластификаторов.

Исследовано тепловое расширение полимерных композиций. Показана зависимость коэффициента объемного расширения композиций от температуры и характеристик наполнителей.

В данной главе также представлены результаты исследований температурных зависимостей U ультразвука в сополимерах стирола и композициях на их основе. Указано на наличие связи между изменениями скорости ультразвука и структурными изменениями полимерной матрицы, которые произошли под действием поверхности наполнителей.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований теплофизических свойств сополимеров стирола и композиций на их основе. В результате анализа полученных данных сделаны выводы о характере теплового движения и теплопереносе в исследуемых системах.

Проанализированы различные аспекты применения фоновой теории теплопроводности Дебая для объяснения экспериментальных результатов теплопроводности полимерных систем. Сделаны выводы относительно возможности применения формул смешения для расчета $\lambda_{эфф.}$ матричных гетерогенных систем.

Здесь же представлены результаты исследований температуропроводности систем на основе сополимеров стирола и дана их интерпретация.

Исследование плотности упаковки структуры
в сополимерах стирола и композициях на их
основе

Плотность упаковки макромолекул и их надмолекулярных образований, являясь одной из важнейших структурных характеристик полимеров, оказывает определяющее влияние на характер теплового движения и процесс теплопереноса в полимерных композициях.

В качестве количественной характеристики плотности упаковки макромолекул в исследуемых сополимерах и композициях на их основе взят коэффициент упаковки K . При расчете K исходили из молярных объемов повторяющегося звена:

$$K = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{M/\rho}$$

ΔV_i - инкременты объемов атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера;

M - молекулярная масса повторяющегося звена;

ρ - плотность полимера;

N_A - число Авогадро.

При расчете собственного объема $\sum \Delta V_i$ повторяющегося звена в основу положены представления, развитые в работах А.И.Китайгородского.

Расчеты показывают, что величина K для сополимеров марок МС, СН-20, МСН в интервале температур 290-390 К изменяется в пределах 0,693 - 0,655. Наиболее интенсивное уменьшение величины K сополимеров наблюдается в области температуры стеклования и высокоэластического состояния. Например, если в области стеклообразного состояния сополимеров величина K при возрастании температуры на каждые 10 К уменьшается на 0,001-0,002, то в области температуры стеклования $/T_c/$ и выше, величина ΔK составляет 0,003-0,005.

Несмотря на более низкое значение K для сополимера СН-20, изменение его с температурой находится в тех же пределах, что и для сополимеров марок МС и МСН. Такое обстоятельство можно объяснить наличием сильнополярных нитрильных групп, в результате взаимодействия которых снижается скорость изменения K макромолекул с ростом температуры.

Особый интерес вызывает изменение свободного объема полимера с ростом температуры, поскольку подвижность структурных элементов полимерной матрицы при любой температуре зависит, главным образом, от оставшегося свободного объема $/V_c/$. Расчет свободного объема сополимеров показывает, что для сополимера СН-20 доля свободного объема значительно больше, чем для сополимеров марок МС и МСН. Исходя из предположения о зависимости подвижности структурных элементов полимера от величины свободного объема, можно сделать вывод, что подвижность структурных элементов матрицы сополимера СН-20 во всем температурном интервале должна быть выше, чем для сополимеров марок МС и МСН.

Сопоставление экспериментальных значений плотности полимерных композиций, содержащих различные наполнители, с рассчитанными по аддитивности компонентов показывает, что экспериментальные

значения плотности композиций находятся несколько ниже по сравнению с аддитивными.

Расчет коэффициента упаковки макромолекул в наполненных полимерных композициях свидетельствует о снижении величины K при введении наполнителей /табл.2/.

Табл. 2

Коэффициенты упаковки макромолекул в наполненных полимерных системах / $T = 290 \text{ K}$ /

Система	Коэфф. упаковки, K	Система	Коэфф. упаковки, K
Сополимер МСН /чист./	0,691	с I вес.% ал.пудры	0,690
с 5 вес.% КП/ $d_{cp}=30\text{мкм}$ /	0,689	с 3 " "	0,689
с 10 вес.% " "	0,688	с 5 " "	0,688
с 20 " "	0,687	с 10 " "	0,685
с 30 " "	0,685	с 5 вес.% ал.порошка	0,691
с 40 " "	0,680	с 10 " "	0,690
с 10 вес.% КП/ $d_{cp}=80\text{мкм}$ /	0,690	Сополимер СН-20 /чист./	0,680
с 20 " "	0,689		
с 5 вес.% каолина	0,687	с 20 вес.% КП/ $d_{cp}=30\text{мкм}$ /	0,677
с 10 " "	0,684		
с 20 " "	0,677	с 5 вес.% каолина	0,676
с 30 " "	0,670	с 10 вес.% " "	0,674

Таким образом, величина свободного объема и межмолекулярные расстояния растут в присутствии наполнителя, что облегчает локальную подвижность отдельных структурных элементов полимерной матрицы. Поэтому в стеклообразном состоянии, когда не происходит изменения конформаций главных цепей, влияние наполнителя должно сказываться на подвижности малых структурных отдельностей.

Значительное изменение свойств сополимера МСН при введении малых количеств каолина свидетельствует о глубоких превращениях

его надмолекулярной структуры на больших расстояниях от твердой поверхности. Температура стеклования композиций проходит через максимум в области содержания каолина 5-7 вес.%. При содержании 5-7 вес.% каолина в сополимере МСН, по-видимому, количество элементов структуры повышенной жесткости достаточно для того, чтобы помешать развитию свободного объема матрицы с ростом температуры, что приводит к значительному росту T_c композиций.

В области концентраций каолина выше 7 вес.% происходит более интенсивное увеличение свободного объема полимерной матрицы, что смещает T_c в область низких температур.

Наличие в сополимерах низкодисперсных наполнителей /алюминевый порошок, кварцевый песок/ меньше сказывается на изменении свободного объема полимерной матрицы. В то же время, повышение степени дисперсности наполнителей увеличивает объем граничного слоя с менее плотной упаковкой макромолекул, поэтому доля свободного объема в подобных композициях растет.

Введение небольших количеств пластификатора в процессе приготовления наполненных полимерных композиций может повышать плотность упаковки макромолекул на твердой поверхности. Это объясняется тем, что вследствие влияния молекул пластификатора облегчается установление равновесного состояния полимера вблизи поверхности наполнителя, что способствует появлению более плотно упакованной структуры в таких условиях.

Отжиг полимерных композиций приводит к взаимоупорядочению и уплотнению элементов структуры и создает благоприятные условия для образования более совершенных надмолекулярных структур. Общим для всех изученных композиций при отжиге является смещение области α - перехода в сторону высоких температур, причем

эффективность отжига тем больше, чем выше степень наполнения. Взаимоупорядочение и уплотнение элементов структуры при отжиге внутри надмолекулярных образований и взаимоупорядочение самих надмолекулярных структур полимера существенно сказываются на характере теплового движения и механизме теплопереноса в исследуемых системах.

Тепловое расширение исследуемых композиций

В качестве характеристики теплового расширения исследуемых объектов взят коэффициент объемного расширения β , рассчитанный на основании экспериментальных данных температурных зависимостей плотности.

Значение β для исследуемых сополимеров при $T = 290$ К составляет $2,2-2,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, тогда как в температурном интервале $290-390$ К β изменяется в пределах $2,2-4,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Сопоставление этих данных показывает, что для исследуемых сополимеров выполняется соотношение $\beta = 3\alpha$, характерное для изотропных твердых тел / α - коэффициент линейного расширения/.

Полученные кривые $\beta = f(T)$ указывают на зависимость коэффициента объемного расширения от температуры. Если в области стеклообразного состояния исследуемых систем изменение β незначительно, то в области α - перехода и выше происходит интенсивное увеличение β с температурой.

Расчет коэффициента β для наполненных систем показывает, что его величина меньше, чем для исходных сополимеров. Увеличение степени дисперсности или активности наполнителя вызывает дальнейшее снижение коэффициента объемного расширения композиций и скорости его изменения с температурой, а также смещение перегиба на

кривой β/T / в сторону более высоких температур.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что несмотря на снижение плотности упаковки макромолекул в граничном слое полимер-наполнитель и наличие внутренних напряжений, вызванных присутствием наполнителя, основную роль играет ограничение подвижности макромолекул и их структурных образований, вследствие взаимодействия с поверхностью и образования дополнительных узлов в структурной сетке полимера.

Некоторые результаты измерения скорости ультразвука в объектах исследования

Скорость распространения ультразвука является характеристикой, весьма чувствительной к разнообразным видам молекулярных движений и структурным изменениям полимерной матрицы под действием поверхности различных наполнителей.

Изменения скорости ультразвука в сополимерах марок МС, СН-20, МСН в температурном интервале 290-390 К происходят в пределах $/2,71-2,02/ \cdot 10^3$ м/с и зависят от соотношения компонентов, входящих в состав данных сополимеров.

Характерной особенностью композиций, содержащих каолин является, своего рода, избирательное действие различных концентраций наполнителя на упругие свойства систем. На примере систем МСН + каолин показано, что наиболее интенсивное возрастание скорости ультразвука происходит при введении в сополимер 5-7 вес.% наполнителя. Наличие в системе 5-7 вес.% каолина соответствует наименьшее значение β и максимальное смещение α - перехода в сторону более высоких температур T_c проходит через максимум/. Это свидетельствует о глубоких превращениях

надмолекулярной структуры полимера на значительных удалениях от твердой поверхности и увеличении квазиупругих коэффициентов связей.

В области 10 вес.% каолина происходит некоторое уменьшение скорости ультразвука, что связано, по-видимому, с возникновением агрегатов каолина в матрице сополимера, которые еще не образуют сплошной пространственной сетки. Повышение скорости ультразвука в области стеклообразного состояния композиций, при увеличении концентрации каолина до 20-30 вес.%, можно объяснить образованием пространственных структур наполнителя в матрице сополимера, по которым и передаются упругие колебания.

В области высокоэластического состояния композиций, содержащих 30 вес.% каолина и выше происходит резкое снижение скорости ультразвука и смещение α -перехода на кривой ν/T в сторону низких температур. Это объясняется наличием значительной доли свободного объема в данных композициях, поэтому с повышением температуры "размораживание" подвижности больших кинетических элементов основной цепи сополимера происходит более интенсивно и при несколько низшей температуре.

В отличие от композиций, содержащих каолин, введение кварцевого песка в исследуемые сополимеры приводит к равномерному увеличению скорости ультразвука с концентрацией наполнителя. С увеличением степени дисперсности кварцевого песка, увеличивается поверхность взаимодействия наполнителя с полимером, соответственно возрастает жесткость цепей макромолекул, что и определяет повышение скорости ультразвука с увеличением степени дисперсности кварцевого песка.

Наличие в сополимерах стирола марок СН-20 и МСН алюминиевого порошка / $d_{\text{ср.}} = 140 \text{ мкм}$ / или высокодисперсной алюминиевой пудры

не приводит к значительному повышению скорости ультразвука в данных композициях. Менее эффективное влияние алюминиевого наполнителя по сравнению с используемыми минеральными наполнителями можно объяснить увеличением локальной подвижности структурных элементов макромолекул. Результаты исследований удельной теплоемкости свидетельствуют о том, что в области концентраций алюминиевой пудры до 10 вес.% происходит значительное увеличение подвижности отдельных структурных элементов макромолекул.

Таким образом, исследование температурных зависимостей скорости распространения ультразвука в сополимерах стирола и композициях на их основе показало, что изменение скорости распространения ультразвука в наполненных полимерных композициях, в основном, определяется теми структурными превращениями полимера, которые произошли под действием поверхности наполнителя. Несмотря на снижение плотности упаковки макромолекул в граничном слое полимер-наполнитель, жесткость макромолекул в результате воздействия поверхности наполнителя возрастает, что оказывает определяющее влияние на изменение скорости ультразвука в наполненных композициях.

О характере подвижности структурных элементов в исследуемых композициях

Важное место в работе уделяется вопросу выяснения характера изменения молекулярной подвижности, в полимерных композициях. Наиболее ценная информация по этому вопросу получена из анализа температурной зависимости удельной теплоемкости композиций.

Переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние характеризуется скачком удельной теплоемкости ΔC_p . Величина ΔC_p для исследуемых сополимеров лежит в пределах

150–220 Дж/кг·К. Скачок ΔC_p в переходной области представляет собой явление кинетического характера, положение которого на кривой C_p/T зависит от скорости нагревания или охлаждения исследуемых объектов. Величина скачка ΔC_p характеризует энергетическое различие стеклообразного и высокоэластического состояний, поэтому его можно интерпретировать как, своего рода, потенциальный барьер расстекловывания.

Введение наполнителей приводит к изменению внутренних связей в полимерной матрице, что сказывается на тепловом колебании структурных элементов макромолекул и, следовательно, на характере теплового движения полимера в целом. В работе установлено различное влияние дисперсных наполнителей на концентрационные зависимости C_p для соответствующих пар сополимер–наполнитель. Особенно резко это различие проявляется при наполнении сополимеров каолином и алюминиевой пудрой /рис. I/.

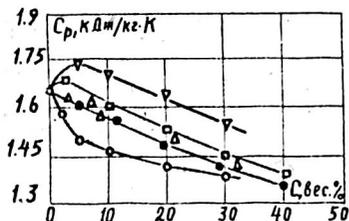


Рис. I. Зависимость C_p композиций от концентрации наполнителей при $T = 290$ К:

- - МСН + ПрК;
- Δ - МСН + КП / $d_{ср.} = 80$ мкм/;
- - МСН + КП / $d_{ср.} = 30$ мкм/;
- - МСН + Ал. Пор.;
- ∇ - МСН + Ал. Пд.

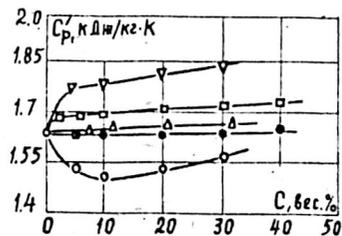
Резкое снижение C_p композиций при малых концентрациях каолина /ПрК/ в сополимере МСН /рис. I/ дает основание считать, что в этом случае основным фактором оказывается активность поверхности наполнителя, вызывающая значительное ограничение подвижности макромолекул. Как известно, наличие гидроксильных групп на поверхности частиц каолина способствует образованию прочных водородных связей между макромолекулами полимера и поверхностью частиц

наполнителя. Поэтому преобладающим действием этого фактора и объясняется резкое снижение подвижности кинетических элементов макромолекул и их надмолекулярных образований в матрице сополимера.

Для интерпретации экспериментальных результатов произведен расчет C'_p на содержание полимера в наполненных композициях /рис.2/.

Рис.2. Зависимость значений C'_p , рассчитанных на содержание полимера в наполненных композициях при $T = 290$ К:

- - МСН + ПрК;
- - МСН + Ал.Пор.;
- △ - МСН + КП / $d_{ср.} = 80$ мкм/;
- - МСН + КП / $d_{ср.} = 30$ мкм/;
- ▽ - МСН + Ал.Пд.



Как видно из рис.2, в области 10-вес.% каолина кривая C'_p /C/ изменяет свое направление. Объясняется это тем, что в данной области концентрации каолина и выше возрастает роль фактора, связанного с увеличением свободного объема полимера, поскольку подвижность структурных элементов полимерной матрицы при различных концентрациях наполнителя зависит от остающегося свободного объема.

Поскольку наличие в полимерных композициях кварцевого песка или алюминиевого порошка меньше сказывается на изменении свободного объема полимерной матрицы, то соответственно подвижность кинетических элементов макромолекул в данных композициях будет значительно ниже. Из рис.2 видно, что в области начальных концентраций алюминиевого порошка /Ал.Пор./ $d_{ср.} = 140$ мкм и кварцевого песка /КП/ $d_{ср.} = 80$ мкм в полимерных композициях не заметен

эффект повышенной подвижности кинетических элементов макромолекул. Только после 20 вес.% данных наполнителей начинает сказываться эффект освобождения отдельных структурных элементов в граничном слое, что проявляется в повышении C_p матрицы сополимера МСН /рис.2/. Для структурно измененной матрицы сополимера СН-20 под действием алюминиевого порошка и кварцевого песка $d_{cp} = 80$ мкм, преобладание эффекта освобождения структурных элементов в граничном слое начинает проявляться при 10 вес.% данных наполнителей. Это согласуется с изменением свободного объема указанных композиций в данной области концентраций наполнителей.

Эффект повышения C_p полимерной матрицы имел место при малых концентрациях кварцевого песка /КП/ $d_{cp} = 30$ мкм и алюминиевой пудры /Ал.Пд/. Причем в случае высокодисперсной алюминиевой пудры проявление этого эффекта более заметно. Это необходимо, по-видимому, связывать с экранировкой твердой поверхностью наполнителя полярных групп полимера, что ослабляет взаимодействие структурных элементов друг с другом и увеличивает, в результате этого, число более подвижных свободных концов полимерных цепей. При этом сказывается неплотность упаковки граничных слоев, увеличивающая локальную подвижность отдельных структурных элементов полимерной матрицы. Дальнейшее увеличение концентрации данных наполнителей /5-30 вес.%/ приводит к значительному снижению скорости роста C_p полимерной матрицы, что связано с ограничением подвижности структурных элементов под действием твердой поверхности. При этом количество освобождающихся структурных элементов в граничном слое преобладает над количеством связываемых поверхностью наполнителя элементов матрицы.

С изменением степени дисперсности наполнителей изменяется объем структурно превращенного полимера с пониженной плотностью

упаковки макромолекул. Поэтому значение C_p полимерной матрицы будет зависеть от того, в какой мере изменится локальная подвижность структурных элементов сополимера в данном объеме.

Отжиг наполненных полимерных композиций приводит к снижению величины удельной теплоемкости. Взаимоупорядочение и уплотнение элементов структуры, происходящие при отжиге, приводят к уменьшению суммарного вклада всех видов движений структурных элементов, что проявляется в снижении удельной теплоемкости композиций. Протекающее при отжиге взаимное упорядочение надмолекулярных структур полимера определяет смещение α -перехода в область более высоких температур.

Введение пластификатора в процесс приготовления полимерных композиций заметно изменяет подвижность макромолекул и их боковых групп на твердой поверхности. Незначительная пластификация, увеличивая подвижность элементов надмолекулярной структуры, создает благоприятные условия для возможных структурных превращений полимера под действием поверхности наполнителя. Снижение значений удельной теплоемкости сополимеров и композиций на их основе при малых концентрациях пластификатора, и смещение температуры стеклования в сторону низких температур, по-видимому, необходимо связывать с понятием межструктурной пластификации, развитым в работах В.А.Каргина и его школы, а также характером взаимодействия полимера с твердой поверхностью.

Таким образом, анализ характера зависимостей $C_p = f(T, \rho)$ полимерных композиций с позиций теории свободного объема показывает, что молекулярная подвижность при любой температуре и концентрации наполнителей зависит от степени взаимодействия компонентов и оставшегося свободного объема. Поскольку величины свободных объемов и межмолекулярные расстояния растут в присутствии

наполнителя, то соответственно облегчается локальная подвижность отдельных структурных элементов полимерной матрицы.

Теплоперенос в полимерных композициях

Теплоперенос в полимерных материалах - явление весьма сложное, зависящее от многих факторов. В настоящее время еще не существует специальной теории переноса тепла в таких материалах. Поэтому накопление экспериментальных результатов в этой области необходимо как для создания основных положений теории теплопереноса в полимерных системах, так и с точки зрения практического использования полимерных материалов в различных температурных условиях.

В области стеклообразного состояния исследуемых сополимеров марок МС, МСН, СН-20 коэффициент теплопроводности λ / λ / линейно изменяется с температурой, т.е. зависимость $\lambda = f(T)$ имеет вид: $\lambda = \lambda_0 + \beta \Delta T$, где λ_0 - коэффициент теплопроводности сополимеров при $T = 290$ К, β - температурный коэффициент скорости изменения λ сополимеров, $\Delta T = T - T_0$.

С вероятностью 0,960 значения λ_0 для сополимеров марок МС, МСН, СН-20 находятся в пределах 0,165-0,183 Вт/м·К, 0,162-0,180 Вт/м·К, 0,148-0,166 Вт/м·К соответственно. Значения коэффициента β для сополимеров МС, МСН, СН-20 соответственно составляют - $3,2 \cdot 10^{-4}$ Вт/м·К², $3,1 \cdot 10^{-4}$ Вт/м·К², $2,1 \cdot 10^{-4}$ Вт/м·К².

В области температуры стеклования на кривой $\lambda = f(T)$ наблюдается максимум, а выше T_c - величина λ снижается. Увеличение λ с повышением температуры в области стеклообразного состояния сополимеров можно объяснить возрастанием числа фононов, а также незначительным их рассеянием, поскольку сечение этого процесса еще невелико, из-за малой амплитудности колебаний. При темпера-

туре стеклования накладывается дополнительный эффект - резкое возрастание свободного объема, которое увеличивает термическое сопротивление, поэтому выше температуры стеклования теплопроводность снижается.

Исследования показывают, что λ сополимеров уменьшается при замене звена цепи на звено с большей массой /более длинными звеньями или боковыми группами/. Это проявляется, по-видимому в том, что вследствие возрастания поперечных колебаний боковых привесков в макромолекулах с повышением температуры происходит демпфирование продольных волн /вдоль цепи главной валентности, обуславливающей теплопередачу/.

Изменение коэффициента теплопроводности наполненных полимерных композиций в области стеклообразного состояния описывается полученной эмпирической зависимостью: $\lambda = \lambda_0 + \beta(C)_{T_0} \Delta C + \beta(T)_C \Delta T$, где λ_0 - теплопроводность чистого сополимера при $T = 290$ К, $\beta(C)_{T_0}$ - концентрационная составляющая скорости изменения λ композиций при $T = 290$ К, ΔC - концентрация наполнителя в полимерной композиции, $\beta(T)_C$ - температурная составляющая скорости изменения λ наполненной композиции, ΔT - прирост температуры. Зависимости коэффициентов $\beta(C)_{T_0}$ и $\beta(T)_C$ представлены на рис. 3,4.

Поскольку наполнители обладают большей теплопроводностью, чем сополимеры /на порядок и выше/, то их вклад в эффективную теплопроводность полимерных композиций является существенным и зависит от природы, степени дисперсности и концентрации наполнителей.

На примере композиций, содержащих высокотеплопроводный алюминиевый порошок /Ал.Пор./ и пудру /Ал.Пд./ показано влияние степени дисперсности наполнителя на величину и скорость изменения эффективной теплопроводности композиций. Высокодисперсная

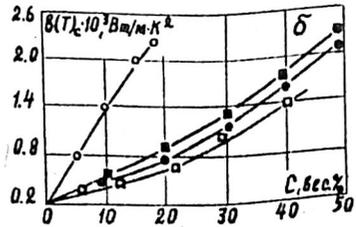
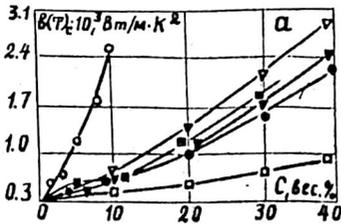


Рис. 3. Зависимость коэффициента $\bar{b} / T / C$ для композиций: а/ \square - МСН + АСВ; \bullet - МСН + Ал.Пор.; \blacktriangledown - МСН + КП / $d_{ср.} = 80$ мкм/; \blacksquare - МСН + ПрК; ∇ - МСН + КП / $d_{ср.} = 30$ мкм/; \circ - МСН + Ал.Пд. δ / \square - СН-20 + ПрК; \bullet - СН-20 + Ал.Пор.; \blacksquare - СН-20 + КП / $d_{ср.} = 30$ мкм/; \circ - СН-20 + Ал.Пд.

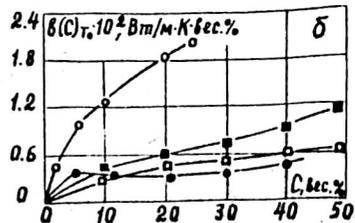
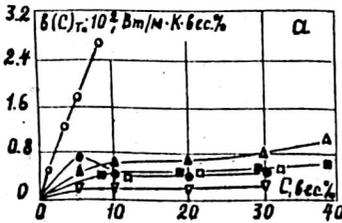


Рис. 4. Зависимость коэффициента $\bar{b} / C / T_0$ для композиций: а/ ∇ - МСН + АСВ; \square - МСН + КП / $d_{ср.} = 80$ мкм/; \bullet - МСН + ПрК; \blacksquare - МСН + КП / $d_{ср.} = 30$ мкм/; Δ - МСН + Ал.Пор.; \circ - МСН + Ал.Пд. δ / \bullet - СН-20 + ПрК; \square - СН-20 + КП / $d_{ср.} = 30$ мкм/; \blacksquare - СН-20 + Ал.Пор.; \circ - СН-20 + Ал.Пд.

алюминиевая пудра обладает большой поверхностью взаимодействия, степень дисперсности которой на 2 порядка выше по сравнению с алюминиевым порошком, что способствует интенсивному увеличению λ эфф. систем во всем интервале заполнения.

О влиянии интенсивности взаимодействия полимера с поверхностью частиц наполнителя на характер теплопереноса можно проследить на примере композиций, содержащих просяновский каолин. Наличие гидроксильных групп на поверхности каолина способствует образованию водородных связей с полимером. Введение каолина в исследуемые сополимеры приводит к наиболее интенсивному увеличению λ эфф. композиций в области 5-7 вес.% данного наполнителя. При последующих концентрациях каолина скорость роста λ эфф. композиций снижается. Этот факт находится в прямой связи со степенью взаимодействия сополимеров с каолином и изменением плотности упаковки структурных элементов матрицы при различных концентрациях наполнителя.

В области концентраций каолина 30 вес.% и выше происходит возрастание скорости роста коэффициента теплопроводности и эффективной длины свободного пробега фононов. Это, по-видимому, можно связать со структурообразованием в среде самого наполнителя и появлением прямых "тепловых мостиков" между частицами наполнителя.

Характерной особенностью композиций, содержащих кварцевый песок, является более равномерный рост коэффициента теплопроводности с увеличением концентрации наполнителя.

В области концентраций 10-40 вес.% кварцевого песка $d_{ср.} = 30$ и 80 мкм/ проявляется влияние степени дисперсности наполнителя на λ эфф. композиций. Увеличение степени дисперсности кварцевого песка приводит к увеличению объема структурно

измененного полимера под действием поверхности наполнителя и роста числа связей полимер-частица наполнителя, улучшающих теплопроводность в местах контактов. Поэтому значение коэффициента λ эфф. композиций с КП / $d_{ср.}$ = 30 мкм/ находится выше по сравнению со значением λ эфф. композиций, содержащих КП / $d_{ср.}$ = 80 мкм/.

Сравнительно низкую теплопроводность имеют композиции, наполненные стекловолокном /АСВ/. Кривые зависимостей $\lambda = f(T)$ и $\lambda = f/c$ / композиций МСН + стекловолокно и СН-20 + стекловолокно располагаются ниже соответствующих кривых композиций, содержащих каолин, кварцевый песок, алюминиевые порошок и пудру. Это можно объяснить незначительным взаимодействием стекловолокна с сополимерами и увеличением термического сопротивления на границе раздела полимер-наполнитель при прохождении теплового потока. Кроме того, стекловолокно имеет низкий коэффициент λ , поэтому его вклад в общую теплопроводность композиций будет незначительным. Действие этих факторов и обуславливает низкую теплопроводность данных композиций.

О фононном механизме теплопереноса

Значительный интерес представляет вопрос о возможности применения фононной теории теплопроводности низкомолекулярных диэлектриков для интерпретации экспериментальных результатов теплопроводности аморфных полимеров.

Поскольку в аморфных полимерах отсутствует дальний порядок, то вполне логично предположить, что рассеяние фононов на границах атомов преобладает при всех температурах. Для описания качественной стороны явлений теплопереноса в сополимерах стирола и композициях на их основе была использована наиболее характерная величина - эффективная длина свободного пробега фононов / \bar{l} /. В случае

аморфных полимеров можно ожидать, что эффективная длина свободного пробега фононов будет находиться в пределах длины связи между атомами в цепи главной валентности.

Расчет $\bar{\ell}$ фононов в сополимерах стирола марок МС, СН-20, МСН проведен с помощью уравнения Лебая по полученным нами экспериментальным данным $\lambda, C_p, \rho, v_{\text{зв}}$ /табл.3/.

Табл.3

Зависимость эффективной длины свободного пробега фононов в сополимерах марок МС, СН-20, МСН от температуры

Температура, К	Эффективная длина свободного пробега фононов, $\bar{\ell}$ /нм/		
	МС	СН-20	МСН
290	0,106	0,092	0,101
300	0,108	0,090	0,101
310	0,108	0,095	0,104
320	0,109	0,094	0,104
330	0,112	0,097	0,107
340	0,112	0,100	0,110
350	0,115	0,098	0,108
360	0,114	0,101	0,111

Также проведен расчет $\bar{\ell}$ фононов в полистироле /ПС/ и полиметилметакрилате /ПММА/ при $T = 290$ К /данные взяты из литературных источников/.

Как видно из табл.3, значения $\bar{\ell}$ фононов для сополимеров стирола марок МС, СН-20, МСН в температурном интервале 290-360 К находятся в пределах 0,092-0,115 нм. Причем наблюдается тенденция к некоторому увеличению $\bar{\ell}$ фононов с температурой. Значение $\bar{\ell}$ фононов при $T = 290$ К для ПС находится в пределах 0,08-0,10 нм, тогда как для ПММА $\bar{\ell}$ фононов составляет порядка 0,11-0,12 нм.

Сопоставление расчетных данных $\bar{\ell}$ фононов в сополимерах стирола с длиной межатомных связей показывает, что акты рассеяния фононов происходят в пределах межатомных расстояний.

Распространение фононов происходит как между атомами в цепи главной валентности, так и между атомами или группами атомов, не входящими в главную цепь, а также между атомами соседних макромолекул. Но поскольку силовые постоянные связей в цепи главной валентности на порядок выше Ван-дер-Ваальсовых связей, то особенности теплопереноса в исследуемых сополимерах будут определяться связями Ван-дер-Ваальса, что и обуславливает их низкую теплопроводность.

Анализ результатов теплопроводности наполненных полимерных композиций показал, что величина $\bar{\ell}$ чувствительна к структурным изменениям полимера, происходящих под действием поверхности наполнителя. Введение наполнителей в исследуемые сополимеры приводит к более интенсивному увеличению эффективной длины свободного пробега фононов, величина которой находится в прямой связи со степенью взаимодействия компонентов, их природой и соотношением. При больших концентрациях наполнителей сказывается влияние их теплопроводности.

В наполненных полимерных композициях передача тепла осуществляется не только путем фононного переноса, но и при помощи слабо связанных электронов в кристаллах наполнителя.

Использование формул смещения для расчета λ эфф. полимерных композиций.

Представляет интерес, в какой степени возможно применение формул смещения для расчета λ эфф. таких гетерогенных систем, как наполненные полимеры.

Как показано в работах В.П.Дущенко и его учеников, для подобных систем нет прямого соответствия экспериментальных и расчетных данных. Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями $\lambda_{\text{эфф.}}$ полимерных композиций может составлять 60-70%.

Нами также произведен расчет $\lambda_{\text{эфф.}}$ композиций на основе сополимеров стирола по формуле Максвелла-Эйкена при $T = 293 \text{ K}$. Параллельно произведен расчет $\lambda_{\text{эфф.}}$ при $T = 293 \text{ K}$ с помощью зависимости, представленной в работе В.В.Харитонов и С.Б.Томашева, которая позволяет учесть наличие структурно перестроенной зоны около частиц наполнителя и связывающие с этим изменения свойств полимера в этой области. Результаты расчета представлены в табл.4.

Табл.4

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений $\lambda_{\text{эфф.}}$ композиций при $T = 293 \text{ K}$

Система	Теплопроводность, Вт /м.К		
	$\lambda_{\text{эфф.}}/\text{эксп.}/$	$\lambda'_{\text{эфф.}}/\text{расч.}/$	$\lambda''_{\text{эфф.}}/\text{расч.}/$
МСН+5вес.% КИ / $d_{\text{ср.}} = 30 \text{ мкм}/$	0,190	0,184	0,187
с 10 вес.% -"-	0,216	0,195	0,207
с 20 вес.% -"-	0,270	0,222	0,249
с 30 вес.% -"-	0,330	0,257	0,296
с 40 вес.% -"-	0,415	0,304	0,369

Из табл.4 видно, что при учете изменений теплопроводности полимерной матрицы в граничном слое полимер-наполнитель, разница между экспериментальными и расчетными значениями эффективной теплопроводности композиций уменьшается. Причем расчетные значения $\lambda''_{\text{эфф.}}$ удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами $\lambda_{\text{эфф.}}$ полимерных композиций даже при больших концен-

трациях наполнителя. Это говорит о том, что наличие структурно перестроенной зоны около частиц наполнителя и связанные с этим изменения свойств полимера в этой области, и композиции в целом, значительно сказываются на величине эффективной теплопроводности наполненных полимерных систем.

Температуропроводность полимерных композиций

Температурные зависимости коэффициента температуропроводности α/T исследуемых сополимеров и композиций на их основе имеют убывающий характер. Изменение коэффициента температуропроводности сополимеров с температурой в области стеклообразного состояния можно описать эмпирической зависимостью: $\alpha = \alpha_0 - \beta \Delta T$ где α_0 - коэффициент температуропроводности при $T = 290$ К, β - параметр, зависящий от природы материала.

Скорость роста коэффициента температуропроводности композиций с увеличением концентрации наполнителей и уменьшения с температурой зависит от природы полимерной матрицы, характеристик наполнителей и структурных превращений полимера, которые произошли под действием поверхности наполнителей. При больших концентрациях наполнителей в исследуемых системах следует учитывать прямые контакты между частицами наполнителя.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

I. Установлен характер изменения плотности упаковки макромолекул с температурой в сополимерах стирола марок МС, СН-20, МСН и композициях на их основе.

Проведен расчет коэффициента упаковки макромолекул и доли свободного объема в указанных системах с ростом температуры и концентрации наполнителей.

Показано снижение плотности упаковки макромолекул в граничном слое полимер-наполнитель.

2. Исследовано тепловое расширение полимерных композиций. Установлена зависимость коэффициента объемного расширения композиций от температуры и характеристик наполнителей.

3. Исследование распространения ультразвука в ненаполненных сополимерах и композициях на их основе при различных температурах дало возможность связать изменение скорости распространения ультразвука со структурными изменениями, происходящими в полимере под действием наполнителя.

4. На основании результатов исследований температурных зависимостей удельной теплоемкости сополимеров стирола и композиций на их основе установлены эмпирические закономерности, общие для всех этих систем. Показано наличие корреляции между изменением характера теплового движения структурных элементов сополимеров и их плотностью упаковки в полимерной матрице.

Проведен расчет удельной теплоемкости на содержание полимера в наполненных композициях, который позволил сделать выводы об изменении характера теплового движения структурных элементов полимерной матрицы под действием наполнителей различной химической природы, концентрации и степени дисперсности.

5. Установлено и объяснено проявление эффекта увеличения локальной подвижности структурных элементов макромолекул в области малых концентраций кварцевого песка и алюминиевой пудры.

6. Показано влияние отжига наполненных полимерных композиций, а также введения пластификатора в процессе их приготовления на изменение подвижности структурных элементов полимерной матрицы.

7. Установлен характер теплопереноса в сополимерах стирола и композициях на их основе. Даны эмпирические зависимости,

описывающие изменение коэффициента теплопроводности в области стеклообразного состояния исследуемых систем.

8. Расчет эффективной длины свободного пробега фононов в полистироле, полиметилметакрилате, а также сополимерах стирола марок МС, СН-20, МСН показал, что акты рассеяния фононов происходят в пределах межатомных расстояний. Наличие наполнителей в исследуемых сополимерах приводит к более интенсивному увеличению эффективной длины свободного пробега фононов, значение которой зависит от характера взаимодействия компонентов, их природы и соотношения.

Полученные результаты исследований коэффициента теплопроводности сополимеров стирола согласуются с основными положениями фононной теории теплопроводности низкомолекулярных диэлектриков, что указывает на возможность ее применения для объяснения теплопереноса в аморфных полимерах.

9. Использование формул смещения для расчета коэффициента теплопроводности наполненных полимерных композиций возможно при учете структурных превращений в полимерной матрице, происходящих под действием поверхности наполнителей.

Показано, что при учете структурных изменений полимера в поверхностном слое, расчетные результаты эффективной теплопроводности полимерных композиций значительно ближе согласуются с экспериментальными.

10. Установлено, что характер изменения коэффициента температуропроводности сополимеров стирола и композиций на их основе с повышением температуры определяется природной полимерной матрицей и наполнителем, а также активностью поверхности, степенью дисперсности и концентрацией наполнителей.

Основные результаты работы были доложены на У симпозиуме по исследованию фазовых переходов акустическими и другими методами /МОПИ им.Н.К.Крупской/, Москва, февраль 1973 г./; на Всесоюзной научной конференции по химии и физике полимеров /КБГУ, Нальчик, май 1973 г /; на научных конференциях КТПИ им.А.М.Горького /Киев, 1968-1971 гг./; на научных конференциях КТИЛП /Киев, 1972-1975 гг./, а также опубликованы в следующих печатных работах.

1. В.Н.Олейников, В.П.Дущенко, В.В.Ромусик, В.М.Барановский, В.С.Тытченко, Г.Я.Землиной, Ю.И.Ганниченко, Удельная теплоемкость наполненных сополимеров стирола, Сб. "Теплофизические свойства полимерных материалов и теплообменные процессы в легкой промышленности", Киев, 1971, стр.35.

2. В.Н.Олейников, В.П.Дущенко, В.В.Ромусик, В.М.Барановский, Б.С.Колупаев, А.С.Мосиевич, Влияние теплового расширения на распространение ультразвука в наполненных полимерах, Сб. "Теплофизические свойства полимерных материалов и теплообменные процессы в легкой промышленности", Киев, 1971, стр.39.

3. В.В.Ромусик, В.Н.Олейников, В.П.Дущенко, В.М.Барановский, Влияние природы и степени дисперсности наполнителей на подвижность структурных элементов в сополимерах стирола, Сб. "Физика твердого тела", Изд-во КТПИ им.А.М.Горького, Киев, 1972, стр.198.

4. В.В.Ромусик, В.Н.Олейников, Б.Н.Стадник, Влияние наполнителей на плотность упаковки структурных элементов в полимерной матрице. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по химии и физике полимеров, Нальчик, 1973, стр.81.

5. В.Н.Олейников, В.П.Дущенко, В.В.Ромусик, В.М.Барановский, Теплопроводность сополимеров стирола, Сб. "Актуальные вопросы физики твердого тела", Изд-во КТПИ им.А.М.Горького, Киев, 1974, стр.134.

6. В.Н.Олейников, В.П.Дущенко, В.В.Ромусик, Теплопроводность полимерных композиций, Сб. "Теплофизика и теплотехника", вып. 26, "Наукова думка", Киев, 1974, стр.116.

7. В.Н.Олейников, В.П.Дущенко, В.В.Ромусик, Температуропроводность полимерных композиций, Сб. "Теплофизика и теплотехника", вып. 28, "Наукова думка", Киев, 1974, стр.69.