

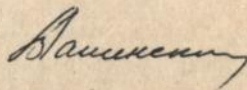
Одеський державний університет
імені І. І. Мечнікова

На правах рукопису

ЛАПІНСЬКИЙ Віталій Васильович

ВПЛИВ МОДИФІКУЮЧИХ ФАКТОРІВ НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРУ ПОЛІМЕРІВ ФТОРПОХІДНИХ
ЕТИЛЕНОВОГО РЯДУ

01.04.14 - теплофізика і молекулярна фізика



А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Одеса - 1992



Роботу виконано у Київському державному педагогічному інституті ім. М. П. Драгоманова

Науковий керівник - кандидат фізико-математичних наук, доцент В. М. Барановський

Офіційні опоненти:

професор, доктор фізико-математичних наук
Задорожний Василь Георгієвич,
Одеський технологічний інститут харчової
промисловості;

професор, доктор хімічних наук
Шилов Валерій Васильович,
зав. відділом молекулярної фізики полімерів
ІХВС АН України.

Провідна установа - Інститут проблем матеріалознавства
АН України

Захист дисертації відбудеться

"_25_" грудня 1992 р. о 14 год. __хв.

на засіданні Спеціалізованої ради, шифр Д 068.24.03
з фізико-математичних наук (теплофізика і молекулярна
фізика) у Одеському державному університеті
ім. І. І. Мечнікова

(270 100, вул. Петра Великого, 2).

З дисертацією можна ознайомитися у науковій
бібліотеці Одеського університету

Автореферат розіслано "__" листопада 1992 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
канд. фіз. мат. наук, доцент

С. В. Маргашук
С. В. Маргашук



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ. Однією з найважливіших проблем сучасної теплофізики і молекулярної фізики є встановлення взаємозв'язку між структурою полімерів на різних рівнях її організації і характером теплового руху у полімерах, а також теплофізичними властивостями (ТФВ) полімерів і полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Знання цієї залежності дає можливість для аналізу механізмів теплоперенесення у ПКМ і передбачення властивостей цих матеріалів.

Зміна фізичних властивостей полімерів здійснюється шляхом їх хімічної і фізичної модифікації. До способів хімічної модифікації, зокрема, відноситься зміна будови макромолекул шляхом сополімеризації. Найбільш поширені способи фізичної модифікації полягають у введенні наповнювачів у полімер і зміні температурно-силових полів у процесі формування його надмолекулярної структури. При введенні в полімер наповнювачів утворюється ПКМ, властивості якого визначаються не тільки вмістом і властивостями його компонентів, але і залежать від зміни властивостей складових при їх взаємодії.

У зв'язку з цим є актуальними дослідження теплофізичних властивостей, термодинаміки і кінетики плавлення-кристалізації, динамічних механічних властивостей, структурні дослідження полімерів і сополімерів фторпохідних етиленового ряду і ПКМ на їх основі, спрямовані на отримання додаткових даних про їх властивості і вдосконалення модельних уявлень.

Розв'язуючи задачі створення матеріалів з певним діапазоном значень теплопровідності і інших властивостей, неможливо досягти потрібного результату, не розширюючи набору компонентів, які використовуються, та їх кількості у ПКМ. Ефективне використання для створення ПКМ більше двох компонентів передбачає наявність даних про попарні взаємодії полімер-наповнювач.

Застосування розрахункових методів для прогнозування властивостей ПКМ, зокрема теплопровідності, зараз обмежене внаслідок неповноти уявлень про ПКМ як складну систему і великої кількості варіантів її реалізації.

Дана робота виконувалась у рамках галузевої комплексної програми і координувалась науковою радою АН УРСР з проблеми "Теплофізика", рег. N 01.8.80 081493.

МЕТА РОБОТИ: Використовуючи як модельні лінійні фторвмістні полімери і дисперсні наповнювачі, вивчити вплив змін складу ПКМ і умов утворення надмолекулярних структур на теплофізичні і термодинамічні властивості. Поставлена мета досягається при розв'язанні таких задач:

1. Дослідження впливу термобаричних умов формування на надмолекулярну структуру і ТФВ лінійних полімерів и сополімерів з різною хімічною будовою макромолекул.

2. Дослідження і оцінювання впливу різних дисперсних наповнювачів на надмолекулярну структуру полімеру в складі ПКМ і на ТФВ ПКМ в цілому, включаючи його теплопровідність.

3. Створення комплексу установок для визначення ТФВ ПКМ і методик для опрацювання результатів вимірювань, включаючи створення програмного забезпечення для персональних ЕОМ.

4. Уточнення і перевірка прийнятності для обраного класу ПКМ аналітичних описань ефективної теплопровідності з використанням машинного моделювання.

5. Розробка рекомендацій для вибору складів і технологій приготування ПКМ з наперед заданими значеннями теплопровідності при використанні одного або двох дисперсних наповнювачів.

НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ:

1. Вперше взаємозалежними методами проведені комплексні дослідження ТФВ ПКМ на основі лінійних полімерів і сополімерів фтораамішених етиленового ряду, що допускають порівняльний аналіз, вперше отримано набір даних про ТФВ цих систем у широкому температурному і концентраційному інтервалах, який характеризує вплив вище перелічених факторів на ТФВ і надмолекулярну структуру.

2. Для полівініліденфториду і сополімеру вініліденфториду з тетрафторетиленом одержані дані про спрямованість впливу термобаричних умов на формування надмолекулярної структури і параметри процесу плавлення.

3. Вперше для досліджуваних полімерів отримані вирази, що апроксимують залежності питомої теплоємності від температури і ступеня кристалічності.

4. Створено комплекс методик і методів для експериментального вивчення теплофізичних властивостей полімерних композиційних матеріалів.

5. Створено пакет програм для комплексного опрацювання результатів експериментального дослідження ТФВ ПКМ і моделювання структури матричних гетерогенних ПКМ з дисперсними наповнювачами.

6. Визначено межі застосування більше десяти аналітичних описань відомих фізичних моделей ефективної теплопровідності для обраного класу ПКМ.

ПРАКТИЧНА ЗНАЧИМІСТЬ РОБОТИ:

1. Досліджені перспективні ПКМ і розроблені рекомендації по їх застосуванню.

2. Створені і модернізовані установки для визначення ТКЛР, теплопровідності, ультразвукових вимірювань.

3. Розроблено метод оцінювання структурної активності наповнювача, який дозволяє зменшити кількість експериментів.

4. Розроблено і реалізовано у вигляді програмного засобу метод вибору аналітичного опису і фізичної моделі процесу теплопровідності ПКМ.

5. Запропоновано метод вибору складу багатокомпонентних ПКМ на основі полімеру, що кристалізується, і двох дисперсних наповнювачів.

6. Розроблені, налагоджені і апробовані програмні засоби для опрацювання результатів теплофізичного експерименту. Отримано аналітичні вирази, які апроксимують залежності: питомої теплоємності від температури і ступеня кристалічності для поліетилену і політетрафторетилену, теплопровідності від ступеня кристалічності для поліетилену.

Результати роботи впроваджено на Київському НВО "Сатурн", Київському НВО "Квант", у навчальному процесі на кафедрі загальної фізики при читанні курсів "Вибрані розділи молекулярної фізики. Теплофізика, полімерів і полімерних композиційних матеріалів" і на кафедрі інформатики і обчислювальної техніки Київського державного педагогічного інституту при виконанні курсових і дипломних робіт.

В ДИСЕРТАЦІЇ ЗАХИЩАЮТСЯ:

- встановлені кореляційні зв'язки між термобаричними умовами формування надмолекулярної структури, впливом наповнювачів на ТФВ ПКМ на основі полімерів ряду поліетилен - політетрафторетилен і дисперсних наповнювачів;

-способи здійснення фізичної модифікації ПКМ вказаного вище типу;

-способи встановлення застосовності модельних уявлень, що описують ПКМ на основі кристалічних полімерів і структурно-активних наповнювачів шляхом комплексного застосування теплофізичних методів досліджень, прямих структурних методів і використання елементів інформаційних технологій;

-спосіб обрання складу ПКМ на основі досліджених полімерів для одержання заданих значень теплопровідності і інших фізичних властивостей, що відрізняється від відомих застосовністю до ПКМ с числом неполімерних складових більшим одного і необхідністю проведення меншого об'єму експериментальних досліджень.

АПРОВАЦІЯ РОБОТИ. Результати роботи доповідались і обговорювались на звітних наукових конференціях професорсько-викладацького складу Київського державного педагогічного інституту ім. М. П. Драгоманова (1983-1992 рр.); на республіканському семінарі "Теплофізичні властивості речовин" (м. Київ, жовтень 1984 р.); на 7-й Всесоюзній конференції "Теплофизические свойства веществ" (м. Ташкент, листопад 1982 р.); на 2-й Всесоюзній конференції "Теплофизические свойства композиционных материалов" (Одеса, грудень 1983 р.); на 2-й науково-технічній Всесоюзній конференції "Високонаполненные композиционные материалы, развитие их производства и применение в народном хозяйстве" (м. Москва, вересень 1984 р., НВО "Норпласт"); на республіканській конференції "Вопросы антикоррозионных покрытий" (м. Кишинев, жовтень 1984 р.); на 2-й республіканській конференції "Вдосконалення розрахункових та експериментальних методів досліджень фізичних процесів" (м. Миколаїв, червень 1985 р.); на регіональній конференції "Полимерные материалы в сельском хозяйстве" (жовтень 1985 р., м. Нальчик); на науковій нараді з прогнозування експлуатаційних властивостей полімерів (м. Москва, грудень 1985 р., НВО "Пластик"); на 2-й Всесоюзній науково-технічній конференції "Полимерные материалы в машиностроении" (м. Устинів, 1986 р.); на 3-й Всесоюзній науково-технічній конференції "Композиционные полимерные материалы - свойства, производство и применение" (м. Москва, вересень, 1987 р.); на Всесоюзному науковому симпозиумі з полімерних композиційних матеріалів (м. Москва, червень 1989 р.); на галузевому науково-технічному семінарі "Композицій-

ні матеріали, покриття і радіокомпоненти мікроелектронної техніки НВЧ " (м. Київ, жовтень 1989 р.).

Дисертацію обговорено на розширеному засіданні кафедри загальної фізики КДПИ ім. М. П. Драгоманова.

ПУБЛІКАЦІЇ. З теми дисертації опубліковано 30 друкованих робіт, 20 з яких, що відбивають її основний зміст, перелічено нижче.

ОБ'ЄМ І СТРУКТУРА РОБОТИ. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновка і додатків. Основний зміст роботи викладено на 142 сторінках машинописного тексту, включає 62 рисунки і 12 таблиць, список цитованої літератури, що містить 148 найменувань.

ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

У ВСТУПІ розкривається сучасний стан проблеми, обґрунтовується вибір теми та її актуальність.

У ПЕРШОМУ РОЗДІЛІ проведено короткий огляд сучасних уявлень про явища, що мають місце при різних способах модифікації полімерів, що кристалізуються і теплоперенесення у гетерогенних системах. Питанням теплопровідності ПКМ, їх властивостям присвячені роботи Г. Н. Дульнева, Ю. В. Зеленева, Ю. К. Годовського, В. П. Привалко, І. І. Перепечко, Б. А. Арутюнова та ін..

В результаті проведеного аналізу опублікованих робіт з теплопровідності полімерів, що кристалізуються (КП) і ПКМ зроблено висновок про те, що зараз недостатньо повно висвітлені питання теплоперенесення у ПКМ на основі полімерів фторзамішених етиленового ряду.

У ДРУГОМУ РОЗДІЛІ обґрунтовано обрання об'єктів і методів досліджень, наводяться характеристики компонентів ПКМ і описані способи дослідження ТФВ і структури. Для дослідження особливостей структури ПКМ використовувались непрямі (теплофізичні) і прямі методи: метод ширококутового рентгенівського розсіювання (ШКРР), методи електронної і оптичної мікроскопії. З використанням ШКРР, методами, розвинутими Ю. С. Ліпатовим і В. В. Шиловим, визначено середні розміри кристалітів (L).

Похибка визначення χ_R становила 3 %, L - 7 %.

Визначення густини ПКМ проводилось по Ст СЕВ 891-78 з похибкою 0.1 %, по отриманим даним виконувалася розрахунок густини і ступеня кристалічності (χ_V) полімеру у складі ПКМ [1].

Для визначення ступеня кристалічності полімеру у складі ПКМ проводились дослідження залежності питомої теплоємності від температури ПКМ методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) [16], похибка визначення χ_c становила 6%.

Характер молекулярного руху вивчався з використанням ДСК, похибка визначення питомої теплоємності (C_p) при цьому становила 2.5%, похибка визначення температур переходів - 0.5 К. Для цього ж було використано і метод визначення швидкості і поглинання ультразвуку, похибка визначення швидкості ультразвуку (v_{ul}) становила 0.5%, тангенсу механічних втрат ($tg\delta$) - 7% [2].

Крім цього, для визначення ТКЛР і залежностей питомого об'єму від температури було використано лінійний кварцевий дилатометр (похибка визначення ТКЛР 5%) [3] і об'ємний дилатометр, який дозволяє проводити дослідження при різних тисках у вимірвальній комірці (похибка визначення питомого об'єму 0.5%). Об'ємний дилатометр було використано для дослідження кінетики плавлення і кристалізації полімерного зв'язуючого ПЛД під тиском.

Теплопровідність ПКМ (λ) визначалась стаціонарним методом з похибкою не більш за 3%, температурна залежність теплопровідності досліджувалась на допрацьованому серійному приладі IT- λ -400 (с похибкою 6.5%) [15,18].

Аналіз похибок методів проводився у відповідності до нормативних документів Держстандарту.

Вибір об'єктів дослідження проводився як з використанням літературних даних, так і на основі пошукового експерименту. Передумови обрання можна сформулювати таким чином:

1. Полімери повинні найбільш точно репрезентувати клас частково кристалічних карболандцогових фторвмістних полімерів.

2. При збереженні деяких властивостей загальним (лінійність макромолекул, здатність утворювати кристалічні надмолекулярні структури), досліджувані полімери повинні відрізнятися гнучкістю макромолекул, яка зумовлюється у даному випадкові кількістю пар атомів фтору, якими заміщено пари атомів водню.

3. Об'єкти дослідження повинні бути промисловими полімерами, освоєними у виробництві.

4. Хоча б по кільком з обраних полімерів повинна бути достатня кількість літературних даних, які можна було б використовувати при перевірці правильності підходів і побудові моде-

лей.

З урахуванням вищевикладеного як об'єкти дослідження було обрано:

- поліетилен (ПЕ), хімічна формула $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n^-$;
 полівиніліденфторид (ПВДФ), хімічна формула $-(\text{CH}_2 - \text{CF}_2)_n^-$;
 сополімер виніліденфториду з тетрафторетиленом (СПФДТФЕ),
 хімічна формула $-(\text{CH}_2 - \text{CF}_2)_n^- - (\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_m^-$;
 сополімер тетрафторетилену з етиленом (СПТФЕЕ),
 хімічна формула $-(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n^- - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_m^-$;
 політетрафторетилен (ПТФЕ), хімічна формула $-(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n^-$.

Вибір наповнювачів проводився з урахуванням таких вимог:

1. Всі наповнювачі повинні відноситися до класу дисперсних наповнювачів з розмірами частинок від 0,1 мкм до 20 мкм.

2. Для виділення механізмів впливу наповнювачів на властивості полімерів необхідно підібрати кілька пар наповнювачів, суттєво відмінних по одній властивості і приблизно однакових по решті [6,12].

2.1. Діелектричні наповнювачі: окис титану рутильної модифікації (TiO_2) і нітрид бору (BN) - перший має теплопровідність близько 6 Вт/(м·К), а другий - 180 Вт/(м·К).

2.2. Електропровідні наповнювачі: графіт малозольний і залізо карбонільне, відмінні формою частинок и станом їх поверхні.

2.3. Вуглецеві наповнювачі із значно відмінними значеннями питомої поверхні: вуглеці технічні марок ПМ15, ПМ50, ПМ75 і графіт малозольний.

Деякі структурно-геометричні характеристики використаних наповнювачів та їх фізичні властивості наведено у таблиці 2.

По результатам пошукового експерименту було обрано режими приготування зразків у відповідності до СТ СЕВ 896-78.

У ТРЕТЬОМУ РОЗДІЛІ наведено результати експериментальних досліджень, опрацьовані з метою виділення змін полімерної частини ПКМ під впливом поверхні наповнювача та ін. факторів.

Алгоритми опрацювання даних експерименту були побудовані з використанням прийомів, що обмежено використовувались раніше [17], а саме використано алгоритм несплайнового сглажування з наступним диференціюванням і обрання виду апроксимуючих функцій з використанням візуалізації залежностей засобами машинної графіки.

Для поліетилену (ПЕ) и політетрафторетилену (ПТФЕ) було отримано апроксимаційні вирази, що описують залежності $C_p(T, X)$, які забезпечують співпадання з експериментальними даними з похибкою не більше 3% [12,13] (Таблиця 3).

Для ПЕ, ПВДФ, сополімеру вініліденфториду з тетрафторетиленом (СПВДФТФЕ), сополімеру тетрафторетилену з етиленом (СПТФЕЕ), з використанням результатів ДСК і розробленого програмного забезпечення [17, 18, 20] проведено визначення температур переходів на температурній залежності C_p по екстремумам на температурній залежності dC_p/dT [13]. Для ПЕ, СПТФЕЕ і ПТФЕ ці залежності подано на рисунках 1 - 3.

Для дослідженого ПЕ встановлено наявність процесу β -релаксації при температурах 300 - 325 К, γ -релаксацію визначити не вдалося, що свідчить про те, що цей процес обумовлено розморожуванням руху бічних груп, відсутність яких у досліджуваному ПЕ підтверджено даними ІЧ-спектроскопії.

Встановлено наявність структурної релаксації у СПТФЕЕ при температурі 365 К, яка підтверджена співпаданням з даними температурних вимірювань з використанням методу ШКРР [14].

Для ПВДФ і СПВДФТФЕ було встановлено можливість зміни кристалічної модифікації шляхом високотемпературного відпалювання. Для ПВДФ за результатами дослідження процесу плавлення під тисками 14-120 МПа отримані залежності $dT_m/dp(T)$ для α - і β -модифікацій, показано необхідність урахування нелінійності цих залежностей при аналізі процесів плавлення зразків з співіснуючими α - і β -модифікаціями ПВДФ.

Для аналізу впливу наповнювачів на надмолекулярну структуру і ТФВ КП було проведено дослідження кінетики кристалізації деяких ПКМ. Оцінка структурної активності наповнювачів, проведена з використанням одержаних значень півперіоду кристалізації, показала, що найбільшу структурну активність має окис титану, меншу - графіт і технічні вуглеці, нітрид бору [11].

ЧЕТВЕРТИЙ РОЗДІЛ присвячено узагальненню одержаних даних і питанням теплоперенесення у ПКМ, включаючи складні системи з бінарним наповненням і наповненням модифікованим наповнювачем. Наведено результати розрахунків теплопровідності ПКМ, зроблено висновки про використовуваність аналітичних описань до досліджених систем.

З використанням експериментальних даних автора розраховані

деякі властивості полімерів у складі ПКМ (параметр Грюнайзена $\bar{\gamma}$, питома теплоємність полімерної матриці C_{pm} , ТКЛР, швидкість пружних хвиль v_{β} , відношення міжланцюгової складової і повної теплоємності (C_{pi}/C_p), значення яких наведено в таблиці 4.

Для аналізу ступеня структурної активності дисперсного наповнювача запропоновано використовувати величину, названу "вміст поверхні наповнювача у одиниці об'єму ПКМ":

$$\Psi_0 = \varphi \cdot \rho_n \cdot S \approx 3 \cdot \varphi / R ; \Psi = \Psi_0 - S_c \quad (1)$$

де S - питома поверхня наповнювача, R - середній радіус його частинок, ρ_n - густина наповнювача, S_c - сумарна площа поверхні частинок, недоступна полімерові. Для деяких ПКМ з її використанням розраховано параметри граничного шару ($\Gamma_{Ш}$) (Таблиця 5).

Отримані значення параметрів $\Gamma_{Ш}$, зокрема його товщина, відрізняються від наведених у літературних джерелах. Це пояснюється тим, що раніше не проводилось виділення, розділення, механізмів впливу поверхні наповнювача на полімер, що, як свідчать результати проведених досліджень, для КП необхідне.

Слід розрізняти прояв зменшення рухомості ланцюгів макромолекул на відстанях від поверхні наповнювача до 15 нм і насичення механізму штучного зародкоутворення на активних центрах поверхні наповнювача, що виявляється на відстанях до 300 нм.

Для КП, значення теплопровідності кристалічної і аморфної фаз яких суттєво (на 15-20 %) відрізняються, пропонується спосіб прогнозування теплопровідності ПКМ, заснований на використанні залежності ступеня кристалічності полімеру у складі ПКМ від об'ємного вмісту структурно-активного наповнювача у ПКМ і теплопровідності полімеру в залежності від його ступеня кристалічності.

Основні закономірності, що проявляються у матричних гетерогенних системах полягають у зміні ТФВ при незначних (до 3 %) об'ємних вмістах наповнювачів за рахунок зміни властивостей самого полімеру. Адитивний вплив властивостей наповнювача виявляються тільки при перевищенні його об'ємного вмістом певної межі.

Таким чином, при прогнозуванні властивості ПКМ на основі КП необхідно враховувати зміну теплопровідності полімеру за рахунок зміни його ступеня кристалічності. Найприйнятнішим способом при цьому може бути визначення інтенсивності впливу наповнювача на структуру полімера з використанням методів об'ємної дилатометрії і/або рентгеноструктурного аналізу для визначення залежності

$\lambda_v = f(\varphi)$ та корекція значень теплопровідності полімеру з використанням даних, що описують залежність

$$\lambda_n = F(\varphi, S, \lambda_n, \lambda_{no}) \quad (2),$$

где λ_{no} - ступінь кристалічності полімеру у складі ПКМ, φ - об'ємна доля наповнювача. Після цього стає можливим застосування для розрахунку ефективної теплопровідності ПКМ співвідношень, одержаних як методами теорії узагальненої провідності, так і іншими. З використанням розробленого програмного забезпечення проведено перевірку застосовності моделей, покладених в основу формул для розрахунку ефективної теплопровідності ПКМ дослідженого типу. Найкраще узгодження розрахунку з експериментом отримано при використанні комбінування підходів, заснованих на методах протікання і урахування зміни властивостей матриці ПКМ під впливом структурно-активного наповнювача (наприкладі ПКМ ПЕ + рутил).

Використання двох і більше наповнювачів у одному ПКМ доцільне для одержання матеріалу з регульованими діелектричними (наприклад, ПЕ+TiO+BN) або магнітними (наприклад, ПТФЕ+карбонільне залізо+BN) властивостями і стабільними високими значеннями теплопровідності.

У додатках наведено програми, призначені для опрацювання результатів теплофізичного експерименту і перевірки модельних уявлень, що описують процес теплоперенесення у ПКМ.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Основні результати, сформульовані у ВИСНОВКУ дисертації, викладені нижче:

1. Визначено основні теплофізичні властивості нових перспективних полімерних композиційних матеріалів на основі полімерів фторпохідних етиленового ряду, включаючи матеріали з кількістю неполімерних компонентів більше одного, у інтервалі температур від 100 К до 600 К.

2. Вперше розроблено програми для опрацювання результатів теплофізичного експерименту, які дозволяють збільшити його інформативність.

3. Розроблено і модернізовано установки для визначення ТКЛР, теплопровідності, питомої теплоємності полімерних композиційних матеріалів у інтервалі температур від 100 К до 600 К.

4. Одержано аналітичні описання, що апроксимують залежності

питомої теплоємності від температури і ступеня кристалічності для поліетилену и політетрафтортилену.

5. Методами динамічної скануючої калориметрії встановлено наявність і з використанням даних прямих структурних методів дослідження ідентифіковано релаксаційні (у ПЕ) і фазові (у СПФЕЕ) переходи.

6. Показано, що для полівініліденфториду і сополімеру вініліденфториду з тетрафторетиленом залежності dT_n/dp від тиску мають нелінійний характер і різні для α - і β -фаз. Отримано вирази, що апроксимують ці залежності.

7. Виділено два основні механізми впливу дисперсних наповнювачів на полімер у складі ПКМ:

- адсорбційне зв'язування макромолекул на поверхні частинок наповнювача, яке проявляється на відстані не більше за 15 нм;
- зміна ступеня кристалічності полімеру внаслідок штучного зародкоутворення, яке проявляється на відстанях до 300 нм.

8. З використанням розробленого програмного забезпечення проведено порівняльний аналіз аналітичних описань ефективної теплопровідності ПКМ, зроблено висновок про обмежену застосовність моделей, побудованих для матричних гетерогенних систем до описання теплопровідності ПКМ на основі полімерів, що кристалізуються. Найкраще узгодження з експериментальними даними встановлено для формул, побудованих з використанням моделі матричної гетерогенної системи з обов'язковим урахуванням наявності контактів між частинками наповнювача і змін у полімері внаслідок взаємодії з наповнювачем.

9. Отримано експериментальне підтвердження ефективності урахування змін теплопровідності полімерів внаслідок змін ступеня кристалічності під впливом поверхні частинок наповнювача.

Одержано вираз для коригування аналітичних описань ефективної теплопровідності ПКМ у вигляді $\lambda_n = F(\lambda, \lambda_{n0}(\varphi))$.

10. Для ПКМ з кількістю неполімерних компонентів більше одного запропоновано метод вибору складу, який використовує результати досліджень попарних взаємодій полімер - наповнювач.

Таблиця 1.

Наповнювачі, полімери і напрямки досліджень, проведені з використанням ПКМ певних складів.

Наповнювач	!	ПЕ	!	ПВДФ	!	СПВДФТФЕ	!	СПТФЕЕ	!	ПТФЕ
Рутил 1	!	1,2,3,4	!	1,2,3	!	*	!	*	!	1,3,4
Рутил 2	!	1,2	!	*	!	*	!	*	!	*
Нітрид бору	!	1,3,4	!	1,3,4	!	*	!	*	!	1,3,4
Залізо карбонільне	!	*	!	*	!	*	!	*	!	1,4
Графіт ГМЗ	!	*	!	1,4	!	1,2	!	1,4	!	*
Буглеці технічні										
ПМ-15	!	*	!	*	!	1,2	!	1,2	!	*
ПМ-50	!	*	!	*	!	1,2	!	1,2	!	*
ПМ-75	!	*	!	*	!	1,2	!	1,2	!	*

Умовні позначення:

- * - ПКМ цього складу у даній роботі не досліджувались;
- 1 - Проводились дослідження для визначення ступеня і форм активності наповнювача по відношенню до даного полімеру;
- 2 - Проводились дослідження впливу питомої поверхні наповнювача на зміни в полімері;
- 3 - Проводилось дослідження залежності зміни активності наповнювача від хімічної будови полімеру;
- 4 - Проводились дослідження впливу власної теплопровідності наповнювача на теплопровідність ПКМ.

Таблиця 2.

Основні структурно-геометричні і фізичні характеристики
неполімерних компонентів об'єктів дослідження (наповнювачів).

№ п/п	Найменування	Коротка х-ка ! властивостей	! Форма част.	! Сер. розм. ! част., мкм
1 .	! Окис титану, ! (рутил)	! діелектрик з ! середн. теплопро-	! сфероїдна	! 10 - 20
2 .	! - " -	! відністю	! неправильна	! 8 - 10
3 .	! Нітрид бору	! діелектрик з ви- ! сокою теплопро- ! відністю	! неправильна	! 1.5 - 3
4 .	! Графіт ГМЗ	! провідник з ! середн. тепло- ! провідністю	! еліпсоїдна, ! ексцентриситет	! 1.12
5 .	! Техн. вуглець ! ПМ-15	! - " -	! близько сферич.	! 0.09
6 .	! -- ПМ-50	! - " -	! - " -	! 0.029
7 .	! -- ПМ-75	! - " -	! - " -	! 0.019
8 .	! Залізо карбо- ! нільне	! - " -	! сферична	! 9

Таблица 2. Продолжения

№ п/п	Теплопр., Вт/(м·К)	Густина, 10^3 кг/(м ³)	ТКЛР, 10^{-5} К	Е, ГПа	Ср, (при Т, К) кДж/(кг·К)
1.	6.53	4.26			0.744(320)
2.	6.50	4.25			0.745(320)
3.	150-200	2.186	2.1	0.34	0.79 (380)
				0.86	
4.	32-107	2.101	2.6		
5.	30	2.01			
6.	30	2.01			
7.	30	1.99			
8.	78	7.30			

Таблица 3.

Коефициенти залежностей

$$C_p(T, X) = a - b + T \cdot (c + d \cdot X) + T \cdot (f + g \cdot X),$$

де Т - температура, К; X - ступінь кристалічності, %.

a, б, с, d, f, g,
кДж/(кг·К) | кДж/(кг·К) | кДж/(кг·К) | кДж/(кг·К) | кДж/(кг·К) | кДж/(кг·К)

Для ПЕНТ, 200 К < Т < 380 К, 10% < X < 90 %

8.023 | -0.1899 | 7.249 10 | -0.1542 10 | 18.51 10 | -0.318 10

Для ПТФЕ, 160 К < Т < 270 К, 10% < X < 90%

0.982 | -2.518 10 | -3.237 10 | +1.243 10 | 106.3 10 | -0.198 10

Таблиця 4.

Залежності деяких властивостей полімерів у складі ПКМ від об'ємного вмісту наповнювача.

полімер + наповнювач	$\rho, \text{г/см}^3$ $10^3, \text{кг/м}^3$	$\text{Срм},$ $\text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$V_{\text{вз}},$ $10^3, \text{м/с}$	$\alpha_{-4-1},$ $10, \text{К}$	Ср1/Ср
ПЕВГ+ВН 0%	0.981	1.250	2.21	145	0.0802
0.4%	0.992	1.231	2.29	144	0.0794
5.0%	0.981	1.248	2.12	140	0.0800
40.0%	0.975	1.262	2.02	120	0.0761
ПЕВГ	0.970	1.283	-	132	-
ПТФЕ	2.22	1.85	-	200	-
СПВДТФЕ +					
+ ВН 0%	1.808	1.117	1.891	168	0.095
0.4%	1.810	1.10	1.880	170	0.0944
5.0%	1.800	1.140	1.885	149	0.0832
40.0%	1.766	1.148	1.880	140	0.0801

Таблиця 5.

Характеристики ГШ для деяких пар наповнювач-полімер.

ПКМ	$\delta_1, \text{нм}$	$\text{Ср}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ (при 350К)	$\delta_2, \text{нм}$	$\text{Ср}_{\text{гм}}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
ПЕ+рутил (300К)	8-15	2.05-2.0	280	1.89
ПВДФ+рутил (300К)	5-10	1.45-1.35	180	1.18
СПВДТФЕ+рутил (300К)	10	1.51	150	1.21
СПТФЕ+графіт (300К)	12	1.37	300	-
ПТФЕ+рутил (330К)	-	-	380-350	0.91
ПТФЕ+ВН (330К)	-	-	300-350	0.93

АНС ім. В. Стефанива
АН УРСР

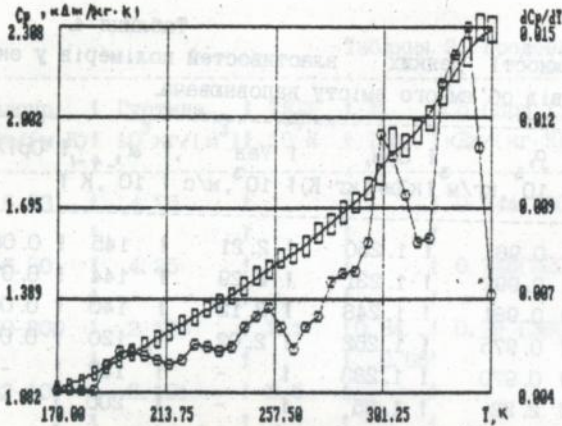


Рис 1. Залежність питомої теплоємності ПЕ від температури і результати її опрацювання.

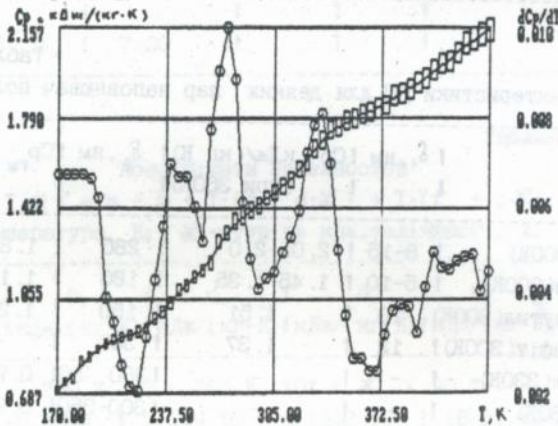


Рис 2. Залежність питомої теплоємності СПТФБЕ від температури і результати її опрацювання.

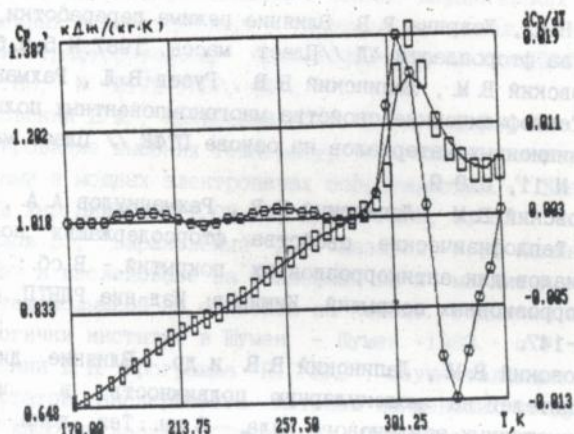


Рис 3. Залежність питомої теплоємності ПТФЕ від температури і результати її опрацювання.

З ТЕМИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО ТАКІ РОБОТИ:

1. Шморгун А. В., Лапинский В. В., Дилатометрические исследования полиэтилена различной молекулярной массы. // В Сб.: Исследования физических свойств композиционных материалов. - Киев: КГПИ им. А. М. Горького, 1978 - с.13-17.
2. Барановский В. М., Лапинский В. В., Лапина Н. А., Зворский В. А. Акустические исследования композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена высокой плотности. В кн.: Ультразвук и термодинамические свойства веществ. - Курск: Изд-во КГПИ, 1988 - с.96-102.
3. Барановский В. В., Лапинский В. В., Бондаренко В. В., Меламед И. А. Комплексная установка для определени ТКЛР и термомеханического анализа полимерных композиционных материалов // Пласт. массы. -1985. -12. -с. 42-43.
4. Baranovskij V. M., Kestelman V. N., Lapinskij V. V., Matveenko N. M., Darzman H. Zur Wärmeleitung einiger kristalliner Polymer bei strukturaktiven Fullstoffen // Plaste und Kautschuk. -1989. -3. -P. 91-93.
5. Барановский В. М., Лапинский В. В. Пугачев А. К., Хомик А. А.,

- Нечай Н. А. , Ховрина Р. В. Влияние режима переработки на свойства фторопласта-4Д //Пласт. массы, 1987, N 5, с. 62-63.
6. Барановский В. М. , Лапинский В. В. , Гусев В. Л. , Рахманкулов А. А. Теплофизические свойства многокомпонентных полимерных композиционных материалов на основе ПТФЕ // Пласт. массы, 1986, N 11, с. 8-9.
 7. Барановский В. М. Лапинский В. В. , Рахманкулов А. А. , Феклина Л. И. Теплофизические свойства фторсодержащих полимерных материалов для антикоррозионных покрытий. - В сб.: Вопросы антикоррозионных покрытий. Кишинев: Изд-ние РДНТП, 1984, с. 146-147.
 8. Барановский В. М. , Лапинский В. В. и др. Влияние дисперсных наполнителей на молекулярную подвижность в некоторых фторазамещенных этиленового ряда. - В кн.: Тез. докл. на Респ. конф. "Совершенствование расчетных и экспериментальных методов исследования физических процессов ", Николаев: 1985, с. 80-81.
 9. Дущенко В. П. , Лапинский В. В. и др. Теплофизические свойства антифрикционных и антикоррозионных материалов на основе ПВХФ. - В кн.: Тезисы докл. региональной научно-технической конференции: Использование полимеров в сельском хозяйстве", Нальчик, 1985, с. 81-82.
 10. Барановский В. М. , Лапинский В. В. и др. Влияние силовых, температурных и магнитных полей на теплофизические свойства композиционных материалов на основе кристаллизующихся полимеров. - В кн.: Тезисы основных докладов на 7-й Всесоюзной конф. по теплофизическим свойствам веществ. Ташкент: Изд-ние "Фан" Уз. ССР, 1982, с. 265-266.
 11. Барановский В. М. , Лапинский В. В. и др. Проявление взаимодействия полимер-наполнитель в изменении структуры и теплофизических свойств полимерных композиционных материалов. - Киев, 1988. - Деп. в Укр. НИИНТИ, 01. 09. 88, N 2170 - Ук88, 28 с.
 12. Барановский В. М. , Лапинский В. В. и др. Возможность прогнозирования теплофизических и диэлектрических свойств композиционных материалов на основе кристаллизующихся полимеров. - Киев, 1988. - Деп. в Укр. НИИНТИ, 02. 09. 88, N 2172 - Ук88.
 13. Барановский В. М. , Лапинский В. В. и др. Физические свойства ряда фторазамещенных полистилена и композиций на их основе. - Киев, 1988. - Деп. в Укр. НИИНТИ, 02. 09. 88, N2178 - Ук88, 26 с.

14. Барановский В. М., Лапинский В. В. и др. Экспериментальное исследование теплофизических и физико-механических свойств полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена и политетрафторэтилена. - Киев, 1988. - Деп. в Укр. НИИНТИ, 02.09.88, N 2172-Ук88, 32 с.
15. Барановский В. М., Лапинский В. В., Шведов Л. К. Высокоточное регулирование высоких температур с малыми электрическими помехами в мощных электропечах сопротивления. - Киев, 1988. - Деп. в Укр. НИИНТИ, 27.02.89, N 621-Ук89, 11 с.
16. Консулов В., Барановский В., Лазаров С., Лапинский В. Синтез и исследование на теплофизические и магнитные свойства металлополимеры на основата на кобальт. Годишник на высшая педагогически институт в Шумен. - Шумен. -1983. - с. 81-89.
17. Лапинский В. В. Программа "RIS. BAS", осуществляющая обработку результатов эксперимента методом наименьших квадратов. - в Сб.: "Информатизация образования. Средства, опыт разработки. Аннотация программных средств." / сост. В. Д. Долина, О. А. Мороз. - Киев: ВДНХ УССР, 1989. - с. 61.
18. Лапинский В. В., Хомик А. А., Нимчин В. Н. Программа "LAM. BAS", реализующая алгоритм обработки результатов измерения теплопроводности. - в Сб.: "Информатизация образования. Средства, опыт разработки. Аннотация программных средств." / сост. В. Д. Долина, О. А. Мороз. - Киев: ВДНХ УССР, 1989. - с. 85.
19. Барановский В. М., Рахманкулов А. А., Хомик А. А., Лапинский В. В., Тарара А. М. Комплексное исследование теплофизических и физико-механических свойств некоторых фторсодержащих полимеров. // Узбекский физический журнал, 1991, N2, с. 74-75.
20. Лапинский В. В., Хомик А. А., Вертоградский В. В., Бондаренко С. И. Обработка на ПЭВМ результатов, полученных в ходе проведения теплофизических исследований полимерных композиционных материалов. // Использование информационной технологии в учебном процессе. - Киев: "Радянська школа", 1990. - с. 214-216.

- 14. Березонина Е. М., Давыдова Л. В. и др. Экспериментальное исследование температурной зависимости механических свойств полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 1. - С. 1-5.
- 15. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 2. - С. 1-5.
- 16. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 3. - С. 1-5.
- 17. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 4. - С. 1-5.
- 18. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 5. - С. 1-5.
- 19. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 6. - С. 1-5.
- 20. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 7. - С. 1-5.
- 21. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 8. - С. 1-5.
- 22. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 9. - С. 1-5.
- 23. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 10. - С. 1-5.
- 24. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 11. - С. 1-5.
- 25. Березонина Е. М., Давыдова Л. В., Давыдов В. В. Исследование влияния температуры на свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол. // Журнал "Химия и физика полимеров". - 1992. - № 12. - С. 1-5.

Підписано до друку 20.XI.1992 р.Об'єм 1,2.Формат 60x84 1/16;
 Друк офсетний.Тир.100 прим.Зам.675.Безплатно.
 ЕОД КДПІ ім.Ч.П.Драгоманова, Київ, Пирогова, 9.

469092

AB 26.270