

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИИ

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

МУХА Борис Иванович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИЛОВОГО  
ПОЛЯ В Т-р РЕЖИМЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ  
СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
 ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

<sup>06</sup>  
02.00.16 — химия и технология композиционных  
материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Киев — 1992

41678



00754317 (R)

Работа выполнена на кафедре физики

Ровенского государственного педагогического института

Научный руководитель доктор химических наук, профессор **Б. С. Колупаев.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук

**В. А. Виленский,**

доктор физико-математических наук,

профессор **Н. И. ШУТ.**

Ведущая организация: Киевский государственный университет им. **Т. Г. Шевченко.**

Защита состоится «11» сентября 1992 г.

в 10 часов на заседании Специализированного Совета Д 016.18.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Институте химии высокомолекулярных соединений АН Украины по адресу: 252660, г. Киев, Харьковское шоссе, 48.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан «6» сентября 1992 г.

Ученый секретарь

Специализированного совета

доктор химических наук

*Ю. Н. Визельский*  
**Ю. Н. ВИЗЕЛЬСКИЙ**

## Актуальность работы.

В народном хозяйстве заметно возрастает необходимость создания, освоения и внедрения в производство новых полимерных композиционных материалов, способных заменить металлоконструкции, снизить металлоемкость изделий, улучшить их эксплуатационные свойства. Эти задачи требуют расширения изысканий в получении необходимых композиционных материалов. Перспективными путями их поиска являются модифицирование структуры и свойств полимеров высокодисперсными наполнителями, а также технологическим давлением в Т-р режиме.

При этом необходимо учитывать множество других факторов, которые, взаимодействуя синергически, образуют алгоритмы технологии изготовления и использования материалов. Он должен быть основан на глубоком изучении внутренних свойств полимерных систем. Игнорирование информации, содержащейся на различных уровнях иерархии молекулярных систем приводит к "антитехнологии" в то время как технология материалов должна строиться на максимальном эффекте изменения структуры и свойств материала под действием различных ингредиентов и внешних полей в оптимальном режиме их влияния. Решение этой важной технологической задачи позволяет получить композиционные материалы с программированным комплексом свойств.

Работа координировалась Научным Советом АН Украины по проблеме "Полимерные композиционные материалы" и является частью комплексной темы "Пути направленного регулирования релаксационных и термических свойств гетерогенных полимерных систем на основе гибкоцепных полимеров" /номер государственной регистрации 05.86.0000210, 1986-1991-1996г.г./

## Цель работы:

- исследовать влияние металлических и полимерных высокодисперсных наполнителей на изменение структуры и свойств гибкоцепных полимерных композиций;
- изучить влияние технологического давления прессования в Т-р режиме на структурообразование и свойства полимерных композиций;
- оценить влияние повышенных давлений прессования на структуру и эффективные параметры переходных и граничных слоев, их роль в формировании комплекса свойств систем;
- получить алгоритмы технологии изготовления и использования композиционных материалов с улучшенными физико-механическими и теплофизическими свойствами на основе многотоннажных аморфных поли-

меров с использованием высокодисперсных наполнителей и технологических давлений в Т-р режиме.

#### Научная новизна.

- Изучено влияние типа, содержания и структурной активности высокодисперсного неорганического наполнителя вольфрама W, а также поливинилхлорида /ПВХ/ и фенолоформальдегидной смолы /БФ-I/ на структурообразование, теплофизические и релаксационные свойства полимерных композиций на основе поливинилбутирала /ПВБ/;
- установлено влияние повышенных давлений прессования в Т-р режиме на структурную иерархию молекулярных систем и комплекс свойств ПВБ-композиций;
- получены аналитические соотношения для определения зависимости плотности и коэффициента теплопроводности композиций от величины технологического давления в Т-р режиме;
- определена роль граничных (переходных) слоев в формировании структуры и комплекса свойств ПВБ-композиций;
- разработана технология получения гетерогенных полимерных систем на основе гибкоцепных полимеров исходя из максимального эффекта изменения структуры и свойств композиций под действием высокодисперсных наполнителей и технологического давления в Т-р режиме;
- установлена взаимосвязь между структурообразованием, релаксационными и теплофизическими свойствами композиций.

#### Практическая значимость работы.

- В широком интервале температур и содержаний W, ПВХ и БФ-I изучены релаксационные и термические свойства ПВБ-композиций.
- В диапазоне технологического давления 10-300 МПа в Т-р режиме исследованы структурообразование, теплофизические и релаксационные свойства ПВБ-систем. Предложены аналитические соотношения для определения их коэффициента теплопроводности и плотности в зависимости от величины силового поля.
- Разработана технология получения гетерогенных систем на основе гибкоцепных полимеров с направлением регулирования комплекса свойств.
- Предложен новый технологический режим модифицирования структуры и свойств ПВБ-систем с помощью технологического давления в Т-р режиме.
- Полученные расчеты и экспериментальные результаты позволяют получить полимерные системы с повышенной работоспособностью, кото-

рые удовлетворяют требованиям Государственного плана важнейших НИР ИХВС АН Украины, ИВС АН России, ИМПС АН Беларусь, РГТИ МО Украины /шифр НИР - 2 П.4.5./.

#### Защищаемые положения.

- Закономерности изменения структуры и свойств аморфных полимеров под действием структурно-активных низко- и высокомолекулярных наполнителей.
- Теоретически обоснован и подтвержден метод направленного регулирования структурообразования и комплекса свойств полимерных систем типа полимер-наполнитель с помощью технологических давлений в Т-р режиме.
- Разработки по направленному прогнозированию теплофизических и релаксационных свойств полимерных систем.
- Технологию получения гетерогенных полимерных систем на основе ПЭБ, основанную на максимальном эффекте изменения структуры и свойств материала под действием высокодисперсных неорганических наполнителей и технологического давления в Т-р режиме.

#### Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на У Республиканском симпозиуме "Поверхностные явления в полимерах" /15 - 16.XI.1982 г., г. Киев/, на Всесоюзном научном совещании "Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов" /26 - 27.VI.1984г., г. Москва/, на Республиканской научно-технической конференции "Экономия материальных ресурсов и улучшение качества изделий и конструкций на основе применения новых полимерных материалов" /10 - 12.X.1985г., г. Виноградов/, на Всесоюзном научном совещании "Прогнозирование эксплуатационных свойств полимеров" /4 - 5.XII.1985 г., г. Москва/, на VI Республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям /30.XI. - 2.XII.1985 г., г. Киев/, на Всесоюзном научном симпозиуме по полимерным композиционным материалам /26 - 27.VI.1989 г., г. Москва/, на Украинской студенческой физической конференции /23 - 27.IV.1991 г., г. Львов/, на VII Республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям /15 - 16.X.1991 г., г. Рубежное/, на научных конференциях РГТИ /1976 - 1992 гг./.

#### Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и общих выводов. Основное ее содержание изложено на 128 страницах

машинописного текста, включает 71 рисунок, 8 таблиц и список используемой литературы из 169 источников.

### Содержание работы.

Во введении обосновывается актуальность работы, формулируется цель и задачи исследований.

В первой главе рассмотрены вопросы, касающиеся решения задач технологии гетерогенных полимерных систем с точки зрения зависимости одного-двух параметров свойств композиций от небольшой группы факторов / типа и соотношения ингредиентов или воздействий силовых полей / при постоянстве других факторов в процессе эксперимента. Отмечен характер структурообразований на границе раздела фаз в системах полимер-металл, полимер-полимер. Проанализированы термические и релаксационные процессы в аморфных гибкоцепных полимерах и их системах, взаимосвязь между структурообразованием и комплексом свойств композиций. Определены конкретные задачи настоящего исследования.

Во второй главе обоснован выбор объектов и методов исследования, оценена точность и достоверность полученных результатов.

Объектом исследования выбран многосигнальный аморфный полимер винилового ряда - поливинилбутираль марки ПШ /ГОСТ 9439-73/ с ММ  $5 \cdot 10^4$ . В качестве наполнителей использованы: ПВХ-С65 с ММ  $1,45 \cdot 10^5$ , терморезактивный сетчатый полимер БЖ-1 /ГОСТ 45-59-71/ с ММ  $4 \cdot 10^3$ , а также промышленный высокодисперсный порошок вольфрама.

Образцы для исследований готовили в режиме Т-р при  $T = 413\text{K}$  и давлениях 10, 60, 120, 200, 300 МПа.

Коэффициент теплопроводности  $\lambda$  композиций измерялся на установке, в основу которой положен динамический метод монотонного разогрева образца в области температур 290-570 К, с погрешностью  $\pm 4-5\%$  при доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$ . В отдельных случаях измерения  $\lambda$  проводили измерителем ИТ- $\lambda$  -400 /по ГОСТ 8001-80/ с погрешностью по  $\lambda \pm 6\%$ .

Удельная теплоемкость систем  $C_p$  в области температур 270-440 К определялась на установке, работающей по методу дифференциального калориметра в диатермической оболочке. Максимально возможная погрешность определения  $C_p \pm 0,6\%$  при  $\alpha = 0,95$ . Отдельные измерения  $C_p$  проводили на приборе ИТ-С-400 /по ГОСТ 8001-71/ с ошибкой  $\pm 3,1\%$ . Градуировка и определение погрешностей установок для измерения  $\lambda$  и  $C_p$  проведена по эталонным образцам плавленого кварца, изготовленных в ВНИИ им. Д.И.Менделеева /свидетельства

№ 209 от 6.01.1975 г. / $\lambda$ / и № 327 от 12.02.1976 г. / $\rho$ / . Плотность /удельный объем/ ПББ-композиций определялась методом гидростатического взвешивания на установке, дающей возможность проводить измерения в динамическом режиме с различной линейной скоростью изменения температуры. Относительная погрешность опыта составляет 0,03 % при скорости нагрева образца 3 К/мин.

Для решения отдельных задач использованы метод изотерм сорбции-десорбции паров жидкости, ультразвуковой метод исследования вязкоупругих свойств композиций и др.

В третьей главе излагаются результаты исследования влияния типа наполнителей, коэффициентов заполнения, тепловых и силовых полей на структурообразование, теплофизические и релаксационные свойства ПББ-композиций, позволяющие получить информацию о связи макроскопических свойств материала с его микроскопической природой, степени поданности структурных элементов, внутренних структурных превращениях, условиях теплопереноса

Полученные зависимости  $\rho$  (T),  $\lambda$  (T),  $\rho$  (T) ПББ и композиций ПББ +  $\omega$ , ПББ + БЖ, ПББ + ПВХ показывают, что в области стеклообразного состояния им свойственно повышение скорости температурных изменений с ростом содержания наполнителя / $\varphi$ / . При этом не наблюдается существенного изменения этих величин при повышении давления прессования образцов в Т-р режиме до 120 МПа.

При технологическом давлении  $\approx 200$  МПа для ПББ-систем характерный максимум в зависимости  $\lambda = f(T)$ , сменяется минимумом в области температуры стеклования ПББ, что связано с сегментальной подавленностью, затруднениями в процессах перегруппировки макромолекул и их образований, увеличением доли свободного объема, проявлением более высокого уровня микроразрыхленности.

Для композиции ПББ + 30 масс. %  $\omega$  в широком диапазоне давлений наблюдается рост инкремента теплоемкости / $\Delta C_p$ / в области температуры стеклования ПББ в сравнении с композициями, содержащими менее 30 масс. %  $\omega$  . При этом, как и у исходного полимера, отсутствует эндотермический пик в интервале температуры 403 К. В композициях, имеющих добавки ПВХ и БЖ-I или более низкое содержание вольфрама,  $\Delta C_p$  уменьшается с ростом наполнителя, а эндотермический пик присутствует.

Аномальное поведение композиции ПББ + 30 масс. %  $\omega$  обусловлено повышенным уровнем заполнения вольфрамом ПББ и значительным различием величин физических свойств компонент, в частности, таких

как модуль сжатия, коэффициент термического расширения. При этом технологическая обработка композиций в Т-р режиме приводит к значительному возрастанию доли свободного объема.

Наблюдаемое различие между экспериментальными и теоретическими расчетами величин  $C_p$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$  свидетельствует о наличии средства полимера к поверхности наполнителя, формирования переходных и /или/ граничных слоев /ПС, ГС/, изменении подвижности структурных элементов в ПВЕ-системах. При этом наиболее существенные различия между экспериментальными и расчетными данными наблюдается в области концентраций наполнителя 5-10 масс.%. Для рассмотренных типов наполнителей в области технологического давления 10-200 МПа отмечается минимум плотности ПВЕ-композиций при 5 % их содержания в системе. Такое изменение  $\rho = f(\varphi)_{T,p}$  обусловлено эффектом малых добавок наполнителя, предопределяющем оптимальную их структурную активность. В таких условиях оптимального содержания наполнителей и действия внешнего силового поля в Т-р режиме имеет место максимальный эффект изменения структуры и свойств ПВЕ-систем. При этом происходит охлещение макроцепей полимера, их ориентация, что приводит к разрыхлению структуры и росту доли свободного объема. При давлениях 10-200 МПа в зависимостях  $C_p = f(\varphi)_{T,p}$  отмечен максимум  $C_p$  в присутствии 5 масс.% содержания наполнителя в ПВЕ. В диапазоне давлений 300 МПа максимум величины  $C_p$  и минимум  $\rho$  наблюдается при 10 масс.% содержания наполнителей в ПВЕ. Смещение максимума величины  $C_p$  - результат более эффективного охлещения макроцепей ПВЕ под действием небольших доз наполнителя, а также сегментальной подавленности на более высоких уровнях прессования и коэффициентах наполнения. Смещение минимума величины  $\rho$  обусловлено наиболее выраженным эффектом разрыхления структуры под действием малых доз наполнителей и более высоких давлений прессования при определенном коэффициенте наполнения ПВЕ-систем.

Анализ проведенных расчетов и результатов экспериментальных исследований в зависимости от величины технологического давления показывает, что доля свободного объема  $f = \frac{V_s - V_0}{V_s}$  ( $V_0$ -определяли путем экстраполяции значения удельного объема  $V_s$ , взятого при фиксированной температуре  $t$ , к нулю Кельвина) ПВЕ-систем имеет минимум преобладающе в области 120 МПа. В этой области давлений значения  $f$  для ПВЕ-систем не превышают 0,20, лишь для композиции ПВЕ + 30 %w  $f = 0,35$ . Объемная пористость исходного ПВЕ максимальна при  $p \approx 120$  МПа. На основании данных по удельной поверхности

$/S_{\gamma 2}/$  и суммарному объему  $/W_c/$  пор при  $p \geq 200$  МПа сделан вывод о формировании в этой области давлений более мелких пор, что связано с перераспределением структурного свободного объема на более мелкие инкременты.

Твердость ( $H_V$ ), преобладающе для всех ПББ-систем, также проходит через максимум при  $p = 120$  МПа. При этом, в случае  $U \geq 30$  % БЖ в ПББ  $H_V$  имеет максимум при 200 МПа. Несмотря на то, что  $\lambda$  является ангармонической, а  $H_V$  - квазиупругой составляющей силы взаимодействия между структурными элементами системы, между  $H_V$  и  $\lambda$  обнаруживается линейная корреляционная взаимосвязь.

Эффективная толщина  $\Delta \ell$  граничного слоя максимальна при давлении 120 МПа. Однако с ростом наполнителя влияние технологического давления на величину эффективной толщины граничного слоя нивелируется вблизи нижнего предела высоконаполненных полимеров, т.е. когда полимерная матрица полностью переходит в граничный слой. Максимальные значения величины  $\Delta \ell$  при различных давлениях в Т-р режиме наблюдаются в области содержания 5 % наполнителя, что указывает на более полную реализацию энергетического взаимодействия между компонентами в этой области концентраций.

Проведенные расчеты величины плотности граничного слоя  $/\rho_a/$  показывают, что  $\rho_a$  принимает максимальные значения при  $p \approx 200$  МПа. Такие изменения  $\Delta \ell$  и  $\rho_a$  указывают на первоначальное деформирование и упорядочение более подвижных структурных единиц с последующим сближением и упорядочением менее эластичных, находящихся в граничном слое.

Плотность всех ПББ-систем растет с повышением технологического давления до 200 МПа. Заметный рост плотности систем ПББ + БЖ и ПББ +  $\omega$  наблюдается в области давлений 60-200 МПа, что связано с изменением структурного свободного объема до уровня, при котором перестройка ближнего порядка еще имеет место и реализуется процесс упаковки макроцепей. Наблюдаемый интенсивный рост плотности систем ПББ + ПВХ в начальной области давлений (10-60 МПа) связывается со снижением их "термического давления" ввиду неадекватности гомологических температур ингредиентов, с рыхлостью объемных межфазных структур вокруг включений, заметным перепадом доли свободного объема для композиций с ПВХ при давлениях 10-60 МПа. Интерполирование участков в зависимости  $\rho = f(p)$  по формулам Лагранжа показало, что в области давлений 10-200 МПа скорость изме-

нения плотности с ростом содержания БЖ в ПВЕ-системах носит экстремальный характер с максимумом  $\Delta\rho/\Delta p$  при  $\varphi = 10$  масс.%, а в присутствии высокодисперсного порошка  $\omega$  или ПВХ  $\frac{\Delta\rho}{\Delta p}$  увеличивается с ростом  $\omega$  или ПВХ в ПВЕ. Это указывает на неодинаковую роль возрастающих количеств наполнителя в уплотнении структур композиций и соответственно реакции системы на внешнее силовое воздействие. При  $p > 200$  МПа и  $\varphi \geq 10$  масс.% наполнителя в ПВЕ-композициях наблюдается уменьшение величины плотности систем. Это вызвано структурными изменениями в системах под влиянием возросших количеств наполнителя и технологических давлений в Т-р режиме, обуславливающих затруднения в перегруппировке макромолекул, нарушение процесса их упаковки. Как следствие этого, происходит рост доли свободного объема ПВЕ-композиций.

На зависимостях  $C_p = f(p)_{T,\varphi}$  наблюдается минимум в области давлений 200 МПа с некоторым смещением его в сторону более высоких технологических давлений при малых количествах наполнителя. В случае  $\varphi \geq 10$  масс.% содержания наполнителя в ПВЕ-системе минимум на зависимости  $C_p = f(p)_{T,\varphi}$  смещается в сторону меньших величин технологического давления.

Снижение значений удельной теплоемкости в области давлений до  $\sim 200$  МПа связано с закрытием дефектов структуры и уменьшением их вклада в величину внутренней энергии системы. Кроме того, уменьшается вклад в теплоемкость низкочастотных акустических колебаний квазирешетки при постоянстве величины вклада в общую теплоемкость системы высокочастотных внутримолекулярных колебаний.

Рост величины теплоемкости при  $p > 200$  МПа обуславливается конкурирующими вкладами квазирешетки, дефектов и заторможенных ротаторов, теплоемкость которых в этой области давлений растет в связи с увеличением доли свободного объема.

Сравнение результатов экспериментальных и теоретических расчетов  $\lambda$  по формулам смещения показывает, что экспериментальные значения  $\lambda$  находятся выше расчетных во всем диапазоне использования полимерных добавок. При содержании 5 масс.% ПВХ или БЖ в ПВЕ и величине технологического давления 10-300 МПа теплопроводность систем повышается по сравнению с теплопроводностью исходного ПВЕ. Рост величины  $\lambda$  ПВЕ + ПВХ и ПВЕ + БЖ-систем связан с далеконадеждующим упорядочением структуры связующего активной поверхностью вводных ингредиентов, уменьшением диссипации энергии фоно-

нов. Понижение величины  $\lambda$  при последующем увеличении содержания полимерных добавок связано с ростом стерических препятствий, повышением микродефектности структуры, увеличением числа контактных тепловых сопротивлений на границе раздела фаз.

В случае металлонаполненной композиции максимум величины  $\lambda$  наблюдается во всем диапазоне технологических давлений в Т-р режиме при 10 масс. %  $\omega$  в ПББ. Это обусловлено значительным различием величины коэффициента теплопроводности исходного ПББ и высокодисперсного порошка  $\omega$ , смещением оптимального уровня упорядочения структурных элементов в системе в область более высокого содержания наполнителя в полимере. Расчетные значения  $\lambda = f(\varphi)_{PT}$  для системы ПББ +  $\omega$  находятся выше экспериментальных, что в значительной мере связано с аддитивным вкладом  $\lambda$  добавок в теплопроводность композиций. Следовательно, введение ПБХ или ББ в ПББ стимулирует теплопроводность систем, в то время как содержание высокодисперсного  $\omega$  понижает ее уровень в сравнении с расчетными значениями  $\lambda$ , что указывает на роль концентрационной активности наполнителей и возникновение при этом межфазных структур.

В зависимости  $\lambda = f(p)_{T, \varphi}$  для всех ПББ-систем отмечен первый минимум в области давлений 60 МПа, что обусловлено изменениями структурообразования системы, перераспределением на более мелкие инкременты дефектного объема, повышением термического сопротивления межфазных структур, увеличением ангармонизма структурных элементов композиции в целом. Дальнейший рост величины  $\lambda$  ПББ-систем в области технологического давления до 120 МПа обусловлен уменьшением доли свободного объема, уплотнением и упорядочением структуры, формированием значительных эффективных размеров граничных структур, возрастанием теплообмена между компонентами системы. Наблюдаемый спад величины  $\lambda$  в области давлений 200 МПа связан с увеличением потенциала взаимодействия между структурными элементами композиции, изменением равновесного свободного объема, рассеиванием теплового потока изотермическими поверхностями, расстояние между которыми уменьшается. При  $p > 200$  МПа происходит уменьшение расстояния между взаимодействующими элементами структуры системы, возрастает частота их колебаний, что обусловлено повышением величины квазиупругой составляющей силы взаимодействия между ними. Это приводит к возрастанию зву-

тренной энергии ПЭВ-системы, увеличению величины  $\lambda$  композиций. С ростом содержания БЖ в ПЭВ до 30 масс. % наблюдается снижение подвижности элементов структуры системы, затрудняется перегруппировка макроцепей, интенсивное уменьшение расстояния между изотермическими поверхностями композиций. При этом минимум величины  $\lambda$ , смещается в область более высоких технологических давлений.

Оценка величины длины свободного пробега фононов  $\ell$ , определенная исходя из соотношения Дебая  $\lambda = \frac{1}{3} \rho a^3 v^2 \ell$ , показывает, что она находится на уровне ближнего порядка в ПЭВ. Оказалось, что для рассмотренных ПЭВ-систем в зависимости от величины технологического давления  $\ell$  проходит через максимум при 120 МПа, что связано с более высоким уровнем структурной организации композиции в результате уменьшения её свободного объема, увеличения числа межмолекулярных связей. В системах ПЭВ +  $\omega$  и ПЭВ + БЖ значения величины  $\ell$  в области давлений 200-300 МПа уменьшаются, что, в свою очередь, указывает на изменения в структурной организации систем, нарушение межмолекулярных связей.

В предположении о наличии структурных подсистем полимера рассмотрено влияние технологического давления в Т-р режиме на спектр упругих колебаний в ПЭВ-композициях. Показано, что в случае одномерной системы увеличение давления вызывает уменьшение расстояния между изотермическими поверхностями подсистем на величину  $\Delta z = z_1 - z_2 = k_2 z_1 \Delta p$ , где  $k_2$  - коэффициент линейного сжатия. При переходе к объемной модельной квазирешетке в первом приближении получено соотношение для расчета величины плотности систем:

$$\rho(p_2) = \frac{\rho(p_1)(1 - k_1 \Delta p)}{1 - k_2 \Delta p}$$

где  $\rho(p_1)$  - плотность систем при  $p = p_1$ ;  $k_1$  и  $k_2$  - коэффициенты объемного сжатия при  $p_1$  и  $p_2$ .

С учетом того, что каждая связь между элементами структурных подсистем эквивалентна определенному тепловому сопротивлению, получено аналитическое соотношение для расчета коэффициента теплопроводности систем в зависимости от величины технологического давления:

$$\lambda_{p_2} = \lambda_{p_1} \frac{c_{p_2}}{c_{p_1}} \left( \frac{3 - k_1 \Delta p}{3 - k_2 \Delta p} \right) \sqrt{\frac{26 - 7(3 - k_2 \Delta p)^6}{26 - 7(3 - k_1 \Delta p)^6}}$$

Расчетные значения величин  $\rho$  и  $\lambda$  ПЭВ-систем попадают

в доверительные интервалы опытных данных. Однако по мере увеличения содержания наполнителя более 30 масс.% и давления в Т-р режиме более 200 МПа различия между расчетными и экспериментальными значениями возрастает до 7,4 %. Это обусловлено тем, что при  $\varphi \geq 30$  масс. % и  $p > 200$  МПа возможна более высокая потеря высокоэластических свойств, обуславливающая уменьшение плотности, возрастание дефектности материала и изменение теплосодержания системы.

#### Основные результаты и выводы.

1. На основании информации, содержащейся на различных уровнях иерархии молекулярных систем, максимального эффекта изменения структуры и свойств материала под действием высокодисперсных наполнителей и технологического давления в Т-р режиме разработана технология изготовления и использования гетерогенных систем на основе гибкоцепных полимеров. Показано, что наиболее существенное изменение комплекса свойств ПББ-систем происходит в диапазоне технологических давлений Т-р режима 60-300 МПа.

Установлено, что в области давлений до 120 МПа имеет место упорядочение полимерной матрицы в объеме, с последующим  $/120 < p \leq 200$  МПа/ сближением и упорядочением менее подвижных структурных элементов, находящихся в мезофазном слое. При  $p > 200$  МПа на более низком уровне сегментальной подвижности происходит структурное образование системы в целом.

2. Обнаружено, что по мере увеличения содержания дисперсной фазы вплоть до нижнего предела высоконаполненных полимеров влияние статического нагружения на формирование граничных структур нивелируется.

3. Установлено, что уменьшение величины доли свободного объема ПББ до минимума и одновременное повышение величины объемной пористости до максимума с ростом давления в Т-р режиме до 120 МПа сопряжено с упорядочением структуры, перераспределением свободного объема, изменением дефектности материала.

4. Показано, что в диапазоне технологических давлений Т-р режима 120 МПа преобладающая часть колебаний структурных элементов ПББ-систем описывается дебаевским спектром для сплошной среды. Основная часть колебаний при  $p \geq 120$  МПа описывается спектром колебаний коротких волн.

5. В предположении о наличии структурных подсистем полимера по-

лучено аналитические соотношения для расчета плотности и коэффициента теплопроводности композиций в зависимости от величины технологического давления в Т-р режиме. Проведен анализ корректности их применения для различных ингредиентов полимерных систем в диапазоне до 50 масс.% их содержания.

6. Между молекулярной подвижностью, структурированием переходных и граничных слоев, а также теплофизическими свойствами ПЭВ-систем обнаружена количественная и корреляционная взаимосвязь.

Эффективные размеры формируемых межфазных слоев, количественное выражение теплофизических свойств ПЭВ-систем адекватны структурной активности наполнителей, которая находится в ряду: ПВХ, БЭ,  $\omega$ .

7. Полученные в регулируемом технологическом Т-р режиме композиции на основе гибкоцепных полимеров типа ПЭВ + ПВХ, ПЭВ + БЭ, ПЭВ +  $\omega$  можно использовать как теплоносители, теплоизоляторы, теплопроводящие, конструктивные материалы.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Колупаев Б.С., Муха Б.И., Демьянюк Б.П., Кит В.Я. Исследование влияния давления на свойства наполненного поливинилбутирала // Высокомолек. соед. (Б). - Т. XX. - № 2. - 1976. - С. 85-87.
2. Колупаев Б.С., Муха Б.И. Влияние давления на теплофизические свойства наполненного поливинилбутирала // Механика композитных материалов. - № 4. - 1980. - С. 747-749.
3. Колупаев Б.С., Муха Б.И. Исследование влияния силового поля на свойства модифицированного поливинилбутирала // Высокомолек. соед. (Б) Т. XXIV. - № 2. - 1982. - С. 105-107.
4. Муха Б.И., Колупаев Б.С. Влияние давления прессования на свойства модифицированного поливинилбутирала // Пласт. массы. - № 7. - 1982. - С. 39-41.
5. Колупаев Б.С., Демьянюк Б.П., Муха Б.И., Бордюк Н.А. Влияние давления в Т-р режиме на вязкоупругие свойства граничных слоев в наполненных гибкоцепных полимерах // Тезисы докладов У Республиканского симпозиума. - Киев, 1982. - С. 57-58.
6. Колупаев Б.С., Муха Б.И., Демьянюк Б.П., Никитчук В.И., Коновалки Д.И. Влияние давления прессования на теплофизические свойства смесей гибкоцепных полимеров // Пласт. массы. - № 2. - 1984. - С. 31-33.
7. Колупаев Б.С., Демьянюк Б.П., Муха Б.И., Бордюк Н.А. Исследо-

- вание влияния давления в Т-р режиме на вязкоупругие свойства граничных слоев наполненного поливинилбутирила и поливинилхлорида // Композиционные полимерные материалы. Вып. 23, 1984. - С. 20-23.
8. Муха Б.И. Регулирование свойств гетерогенных полимерных систем технологическим давлением в Т-р режиме // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции. - Виноград, Вып. 1. - 1985. - С. 47.
9. Муха Б.И., Колупаев Б.С., Демьянюк Б.П. Исследование влияния давления прессования в Т-р режиме на качество изделий из наполненного поливинилбутирила // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции. - Виноград, Вып. 2. - 1985. - С. 20.
10. Муха Б.И. Влияние давления прессования на свойства модифицированного поливинилбутирила // Пласт. массы. - № 2. - 1986. - С. 34-35.
11. Муха Б.И., Демьянюк Б.П., Никитчук В.И., Липатов Ю.С., Колупаев Б.С. Исследование физико-механических и теплофизических свойств наполненного поливинилбутирила при повышенных технологических давлениях // Механика композитных материалов / Деп. № IC66-B.90/. - № 4. - 1990. - С. 750.
12. Муха Б.И. Исследование удельной теплоемкости гетерогенных полимерных систем методом сканирующей калориметрии // Тезисы докладов Украинской физической конференции. - Львов, 1991. - С. 131-132.
13. Бестях Д.Н., Бордюк Н.А., Волков В.А., Демьянюк Б.П., Иванчук С.Н., Муха Б.И. Релаксационные и термические свойства смесей и композиционных материалов на основе гибкоцепных полимеров // Тезисы докладов УІ Республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям. - Киев, 1988. - С. 13-14.
14. Муха Б.И. Влияние повышенных давлений прессования Т-р режима на теплоперенос в металлонаполненных системах // Тезисы докладов Всесоюзной конференции. - Томск, 1991. - С. 73-74.
15. Колупаев Б.С., Демьянюк Б.П., Муха Б.И. Модифицирование поливинилхлорида линейными и сетчатыми полимерами // Пласт. массы. № 6. - 1977. - С. 36-38.
16. Липатов Ю.С., Колупаев Б.С., Демьянюк Б.П., Муха Б.И. Иссле-

дование теплофизических свойств модифицированного поливинилхлорида // Высокомолек. соед. (А) Т. XXIII - № 10. - 1985. - С. 2038-2042.

17. Муха Б.И., Иванчук С.Н. Влияние повышенных давлений Т-р режима на теплопроводность полимерных систем // Тезисы докладов УП Республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям. - Киев. - 1991. - С. III-112.

18. Вестри Д.Н., Никитчук В.И., Муха Б.И. Структура и аномальные физические свойства электретов полученных в ТРЕ и ТЕР режимах. // Тезисы докладов Межвузовской научно-практической конференции. - Киев, Вып. I. - 1992. - С. 50.

19. Муха Б.И., Колупаев Б.С. Влияние повышенных (10-300 МПа) технологических давлений в Т-р режиме на релаксационные процессы в гетерогенных полимерных системах. // Тезисы докладов Межвузовской научно-практической конференции. - Киев, Вып. I. - 1992. - С. 28.





111245

Ав 34.158

**АВ 34.158**