

УДК 536.2+678.01 : 53

ОБ АНИЗОТРОПИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК*Г. Л. Слонимский, Т. А. Дикарева, В. И. Павлов*

Ранее было установлено правило [1], согласно которому теплопроводность ориентированных полимерных материалов обладает анизотропией лишь в случае кристаллических систем.

Было найдено [2], что это правило почти всегда выполняется. Представляло интерес оценить влияние различных факторов на анизотропию теплопроводности. Прежде всего на примере изотактического полипропилена с характеристической вязкостью $[\eta] = 3,83$, измеренной в тетралине при 135° , было изучено влияние размеров сферолитов. Пленки разной толщины, с различными размерами элементов надмолекулярной структуры (сферолитов) получали прессованием из расплава путем изменения скорости охлаждения при их формовании по методике, описанной в [3]. Оказалось, что, независимо от размеров сферолитов в исходной пленке, окончательная структура пленки (после образования «шейки» при ориентации одноосным растяжением) при рассмотрении ее в поляризационном микроскопе практически одинакова, так как при растяжении все сферолиты разрушаются, что находится в полном согласии с ранее опубликованными исследованиями [4]. Однако при этом обнаружилось, что кристаллический одноосно ориентированный полипропилен в одних случаях обладает анизотропией теплопроводности, а в других случаях ее не обнаруживает.

Рассмотрение полученных данных (табл. 1) ясно показывает, что анизотропия теплопроводности в ориентированном полипропилене (при любых размерах исходных сферолитов) возникает лишь при достаточно высоком значении толщины исходной пленки. В случае тонких пленок теплопроводность изотропна.

Для контроля было проверено влияние толщины пленки в случае кристаллического поликарбоната и полиэтилена (табл. 1). И в этих случаях было обнаружено то же самое.

Таким образом, стало очевидно, что для каждого кристаллического полимера имеется определенная область малых толщин пленок, для которой анизотропия теплопроводности не возникает, и, следовательно, кристаллический полимер ведет себя в этом отношении аналогично аморфному. Следует заметить, что ориентированные аморфные полимеры при всех толщинах исходных пленок не обнаруживают анизотропии теплопроводности. В качестве примера в табл. 1 приведены данные для аморфного полиметилметакрилата.

Нам представляется, что упомянутое влияние толщины пленки на анизотропию теплопроводности ориентированных кристаллических полимеров можно понять, только допустив глубокую аморфизацию элементов кри-

Таблица 1

Характеристики анизотропии теплопроводности в ориентированных пленках различной структуры и толщины

Полимер и размеры сферолитов, μ	Деформация растяжения при орентации, %	Температура растяжения, $^{\circ}\text{C}$	Толщина исходной пленки, μ	Толщина ориентированной пленки, μ	Фигура плавления	Отношение главных осей азимута
Полипропилен						
a. Крупные структуры						
100—150	300	55—60	100	35	Круг	1,00
100—180	330	50—60	100	35	Эллипс	1,12
100—150	330	55—60	220	85	То же	1,45
b. Средние структуры						
80—100	280	42—45	55	25	Круг	1,00
80—100	260	40	85	40	Эллипс	1,19
70—100	260	42—45	80	35	То же	1,19
70—100	360	40	150	90	»	1,24
v. Мелкие структуры						
менее 10	285	38	10	5	Круг	1,00
30—50	150	40	25	15	То же	1,00
до 15	260	43	75	20	»	1,00
40—70	150	40	100	45	Эллипс	1,18
40—70	280	38—40	210	90	То же	1,50
Поликарбонат						
Образец № 1	150	20	135	70	Круг	1,00
№ 2	150	20	155	90	Эллипс	1,05
№ 3	150	20	200	140	То же	1,09
№ 4	150	20	385	260	»	1,47
Полиэтилен						
Образец № 1	220	20	20	15	Круг	1,00
№ 2	600	20	50	20	Эллипс	1,25
№ 3	600	20	120	50	То же	1,47
Полиметилметакрилат						
Образец № 1	260	100	350	240	Круг	1,00
№ 2	200	100	1150	600	То же	1,00
№ 3	150	95	1150	700	»	1,00
№ 4	250	110	1900	1120	»	1,00

сталлической структуры при растяжении достаточно тонкой кристаллической полимерной пленки. Действительно, при разрушении сферолитной структуры должно быть весьма существенным соотношение размеров структурных элементов с толщиной пленки, т. е. толщиной слоя, в котором эти элементы должны перестраиваться. Ясно, что отдельные, более крупные элементы кристаллической структуры, сохраняющиеся и ориентирующиеся при деформации толстых пленок, не смогут перемещаться в пленках с толщиной, сравнимой или меньшей размеров этих элементов. Поэтому либо произойдет разрыв пленки, либо разрушение таких, более крупных элементов кристаллической структуры. Полное исчезновение анизотропии теплопроводности в тонких ориентированных кристаллических пленках явно должно быть связано с очень глубокой аморфизацией структуры в процессе растяжения, вследствие чего свойства растянутой пленки аналогичны свойствам растянутой аморфной пленки.

В связи с этими соображениями возникает необходимость более детального исследования зависимости анизотропии теплопроводности от толщины пленки для разных кристаллических полимеров. Если высказанное

предположение верно, то область толщин пленок, в которой возникает или исчезает анизотропия теплопроводности, должна характеризовать размер элементов надмолекулярной структуры, ответственных в кристаллических полимерах за возникновение анизотропии теплопроводности. Такие данные позволили бы разобраться в роли различных типов элементов надмолекулярной структуры в явлениях теплопроводности.

Заметим кстати, что рентгеноструктурное и светооптическое исследования структуры не позволяют обнаружить каких-либо различий в растянутых тонких и толстых пленках. Это однозначно указывает на то, что ни грубая надмолекулярная структура, ни кристаллическая решетка первичных элементов структуры не определяют наличия или отсутствия анизотропии теплопроводности в растянутом кристаллическом полимере. Требуется тонкое структурное исследование промежуточных форм структуры.

В связи с изложенными соображениями представлялось также интересным изучить влияние переориентации структуры ориентированного кристаллического полипропилена на анизотропию теплопроводности. Как видно из табл. 2, после двух последовательных одноосных растяжений во

Таблица 2

Анизотропия теплопроводности полипропилена (мелкие сферолитные структуры) после одноосной ориентации и после переориентации

Характеристика пленки	Деформация растяжения при ориентации, %	Температура растяжения, °C	Толщина исходной пленки, μ	Толщина ориентированной пленки, μ	Фигура плавления	Отношение главных осей эллипса
Одноосно ориентированная	300	90	300	50	Эллипс	1,4
Переориентированная	300	90	50	35	То же	1,37

взаимно перпендикулярных направлениях анизотропия теплопроводности оказалась равной анизотропии теплопроводности, возникшей после первого растяжения. Любопытно, однако, что и в этом случае однократное растяжение более тонкой пленки (85 μ) привело к анизотропии теплопроводности, меньшей, чем в случае однократного растяжения более толстой пленки (300 μ). Этот результат еще раз подтверждает влияние толщины пленки на механизм ориентационного процесса, а также указывает на различие механизмов первичной ориентации и повторной переориентации. Действительно, в случае ориентации однократным растяжением пленка полипропилена толщиной 75 μ (табл. 1) не обнаруживает анизотропии теплопроводности. В случае же переориентации пленки толщиной, равной после первой ориентации всего лишь 50 μ (исходная толщина 300 μ), величина анизотропии теплопроводности сохраняется, но при этом, естественно, на 90° изменяется главное направление.

Различие механизмов первичной ориентации и переориентации видно также и из соотношения толщин пленок до растяжения и после него. В случае первичной ориентации пленка изменяет свою толщину в несколько раз (при толщине 75 μ получается толщина «шейки» в 20 μ , а при толщине исходной пленки в 300 μ — 50 μ). В случае же переориентации толщины пленок после первого и второго растяжения различаются значительно меньше (соответственно 50 и 35 μ).

Таким образом, полученные нами результаты показывают наличие глубокой связи анизотропии теплопроводности в ориентированных кристаллических полимерах с механизмом рекристаллизации надмолекулярных структур при деформации. Мы полагаем, что более глубокое исследование изменений структуры при деформации с одновременным изучением теплопроводности позволит вскрыть остающийся пока неясным механизм теплопроводности в полимерных телах.

Выводы

1. Исследование анизотропии теплопроводности одноосно ориентированных пленок кристаллических полимеров показывает, что она возникает при ориентации лишь достаточно толстых пленок и не возникает при растяжении очень тонких пленок.

2. Критический размер толщины пленки, ниже которого анизотропия теплопроводности не возникает, зависит от природы полимера.

3. Анизотропия теплопроводности у ориентированных пленок кристаллических полимеров не определяется ни очень крупными элементами надмолекулярной структуры, ни строением кристаллической решетки. Это указывает на то, что ответственными за анизотропию теплопроводности являются какие-то промежуточные по размерам элементы надмолекулярной структуры, не различимые при рассмотрении в световом микроскопе.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ю. С. Липатов, Докл. АН СССР, **104**, 96, 1955.
2. Г. Л. Слонимский, Т. А. Дикарева, Высокомолек. соед., **7**, 1454, 1965.
3. Г. Л. Слонимский, В. И. Павлов, Высокомолек. соед., **7**, 1450, 1965.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., **6**, 1407, 1964.

ON THE ANISOTROPY OF HEAT CONDUCTIVITY OF ORIENTED POLYMER FILMS

G. L. Slonimskii, T. A. Dikareva, V. I. Pavlov

Summary

By study of anisotropy of heat conductivity of uniaxally oriented films of crystalline polymers it has been shown that anisotropy arises only at orientation of thick enough films and does not arise at stretching of very thin films. Critical thickness of the film below which anisotropy does not appear depends on the nature of the polymer. Anisotropy of heat conductivity of oriented films of crystalline polymers is determined neither by very big elements of supermolecular structure nor by the structure of the crystalline lattice. It is emphasized the particular role of intermediate on size elements of supermolecular structure invisible in optical microscope in anisotropy of heat conductivity.