

# ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДВУХОСНООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*B. N. Кириллов, B. B. Перов, E. C. Осипкина,  
B. P. Волкова*

Двухосноориентированный полиметилметакрилат в виде массивных листов, толщиной от 2 до 14 мм, нашел широкое применение в машиностроении [1, 2]. Свойства этого полимера, характеризующие его как конструкционный материал, исследованы достаточно полно [1, 3, 4]. Однако плохо освещены теплофизические свойства и отсутствуют работы по исследованию анизотропии этих свойств.

В работе [5] описаны опыты по качественному определению анизотропии коэффициента теплопроводности в одноосноориентированных полимерах, таких как полистирол, полиметилметакрилат, капрон и полиэтилен. Оценку анизотропии теплопроводности проводили по форме фигуры плавления тонкого слоя легкоплавящегося вещества, наносимого на исследуемый материал. Было сделано заключение, что анизотропия теплопроводности наблюдается лишь у ориентированных кристаллических полимеров и отсутствует у ориентированных аморфных полимеров. При дальнейших исследованиях одноосноориентированных аморфных листовых полимеров достаточноной толщины [6] было установлено, что теплопроводность в направлении вытяжки больше, а в перпендикулярном направлении меньше, чем у невытянутого изотропного материала. При этом величина анизотропии зависит от степени вытяжки и от молекулярной структуры полимерной цепи.

В настоящей работе исследована теплопроводность двухосноориентированного полиметилметакрилата (ПММА) в зависимости от степени вытяжки, а также от направления по отношению к плоскости ориентации.

Теплопроводность определяли в двух направлениях — вдоль плоскости ориентации и перпендикулярно ей. Для этого из листа двухосноориентированного неопластифицированного ПММА, ориентация которого осуществлялась при 133° на установке [4], вырезали полоски размером 80 × 6 × 6 мм, из которых набирали пластинку (рис. 1), и стягивали рамкой толщиной 4,5 мм из неориентированного материала.

Поворачивая полосы под прямым углом, можно было измерять теплопроводность в плоскости вытяжки и перпендикулярно этому направлению. Исследование подвергали полимер со степенью вытяжки от 0 до 90%. Степень вытяжки определяли по изменению толщины, исходя из постоянства объема заготовки до и после вытяжки. Исследования проводили на приборе, основанном на стационарном методе, с нагревателем из тонкой угольной ткани [7].

На рис. 2 представлено изменение относительного коэффициента теплопроводности ( $\lambda = \lambda_{\text{ориент}} / \lambda_{\text{неориент}}$ ) в зависимости от степени ориентации для случаев, когда определение теплопроводности производили перпендикулярно плоскости ориентации ( $\lambda_{\perp}$ ) и параллельно этой плоскости ( $\lambda_{\parallel}$ ).

Видно, что с увеличением степени вытяжки до  $\varepsilon_{\text{пр}} = 50-60\%$  происходит уменьшение  $\lambda_{\perp}$ , затем  $\lambda_{\perp}$  увеличивается. В направлении параллельно плоскости ориентации имеет место сначала увеличение  $\lambda_{\parallel}$  до этой же степени вытяжки, затем  $\lambda_{\parallel}$  уменьшается.

Таким образом, наблюдается существенная анизотропия теплопроводности двухосноориентированного ПММА, а также наличие оптимальных значений коэффициентов теплопроводности  $\lambda_{\perp}$  и  $\lambda_{\parallel}$  при степени вытяжки  $\varepsilon_{\text{пр}} = 50-60\%$ . Для объяснения последнего явления целесообразно прибегнуть к работе [8]. Исследованием структуры двухосноориентированного ПММА при помощи электронно-микроскопического анализа поверхности сколов, сделанных в плоскости листа, в этой работе установлено, что под действием ориентирующих напряжений сначала происходит распад первичных надмолекулярных образований. При повышении степени вытяжки происходит агрегация цепей макромолекул в более организованные надмолекулярные образования типа пачек ( $\varepsilon_{\text{пр}} = 40\%$ ), затем объединение их, и при  $\varepsilon_{\text{пр}} = 50\%$  надмолекулярные образования переходят в круп-

нофибриллярные структуры. Однако дальнейшее повышение степени вытяжки приводит к последовательному распаду структур на отдельные более мелкие элементы ( $\varepsilon_{np} = 70\%$ ). Это находит свое отражение и в величине коэффициента теплопроводности — начиная с  $\varepsilon_{np} = 55\%$  происходит постепенное увеличение  $\lambda_{\perp}$  и уменьшение  $\lambda_{\parallel}$ .

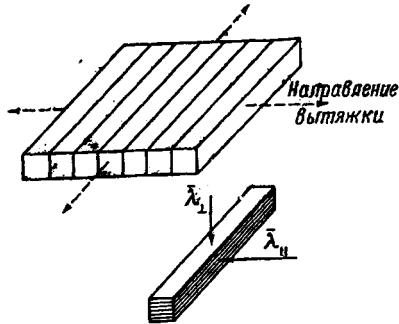


Рис. 1

Рис. 1. Схема пластиинки, набранной из отдельных полос

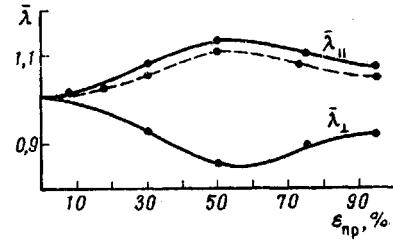


Рис. 2

Рис. 2. Изменение относительного коэффициента теплопроводности  $\bar{\lambda} = \lambda_{\text{ориент}} / \lambda_{\text{неориент}}$  в зависимости от степени двухосной вытяжки ПММА, измеренного перпендикулярно плоскости ориентации ( $\lambda_{\perp}$ ) и параллельно этой плоскости ( $\lambda_{\parallel}$ ). Пунктиром приведены данные, подсчитанные по формуле (2)

В [9] предложена модельная схема элементарного механизма теплопроводности применительно к аморфным телам. Согласно этой схеме, средний свободный путь фононов в этих телах очень мал, порядка атомных рассеиваний, поэтому вводится «элементарное термическое сопротивление», которое относится к индивидуальному атомному расстоянию. Полимер рассматривается как сетка, состоящая из элементарных термических сопротивлений, аналогичных сетке из параллельно включенных электрических сопротивлений. При этом показано, что химические связи обладают примерно в 10 раз меньшим термическим сопротивлением, чем вандерваальсовы силы. Применив данную модель к одноосноориентированным полимерам, было установлено соотношение, связывающее значения коэффициентов теплопроводности, измеренных в направлении параллельно тепловому потоку ( $\lambda_{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $\lambda_{\perp}$ )

$$\frac{1}{\lambda_{\parallel}} + \frac{2}{\lambda_{\perp}} = \frac{3}{\lambda_0}, \quad (1)$$

где  $\lambda_0$  — коэффициент теплопроводности неориентированного материала. Это уравнение было проверено на различных материалах и дало хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Для случая двухосной ориентации уравнение (1) примет вид

$$\frac{2}{\lambda_{\parallel}} + \frac{1}{\lambda_{\perp}} = \frac{3}{\lambda_0} \quad (2)$$

Расчетные значения  $\lambda_{\parallel}$  согласно [2], приведенные на рис. 2 пунктиром, показывают, что наибольшее отклонение от экспериментальных данных не превышает 2%.

### Выводы

1. Установлена анизотропия коэффициента теплопроводности двухосноориентированного полиметилметакрилата — перпендикулярно плоскости ориентации он меньше, чем у неориентированного полимера, параллельно плоскости ориентации — больше.

2. Показано, что теплопроводность двухосноориентированного полиметилметакрилата определяется как внутримолекулярными процессами, так и надмолекулярной структурой полимера.

Поступила в редакцию  
17 IX 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Гудимов, В. А. Каргин, Б. В. Перов, М. В. Думинов, Докл. АН СССР, 128, 715, 1959.
2. М. М. Гудимов, Б. В. Перов, В. А. Каргин, Вестник машиностроения, 1960, № 1, 70.
3. Б. В. Перов, Е. С. Осиккина, М. М. Гудимов, Механика полимеров, 1969, 274.
4. Б. В. Перов, М. М. Гудимов, Ориентированное органическое стекло, Оборонгиз, 1961.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ю. С. Липатов, Докл. АН СССР, 104, 96, 1955.
6. J. Hennig, W. Klarre, J. Polymer Sci., C6, 167, 1964.
7. В. Н. Кириллов, В. А. Ефимов, Заводск. лаб., 34, 1146, 1968.
8. А. Н. Неверов, Б. В. Перов, Ю. В. Жердев, Высокомолек. соед., A11, 1059, 1969.
9. K. Eiermann, Kolloid-Z., 198, 5, 1964; 199, 25, 1964; 201, 3, 1965.

УДК 678.742:539.238.541.15

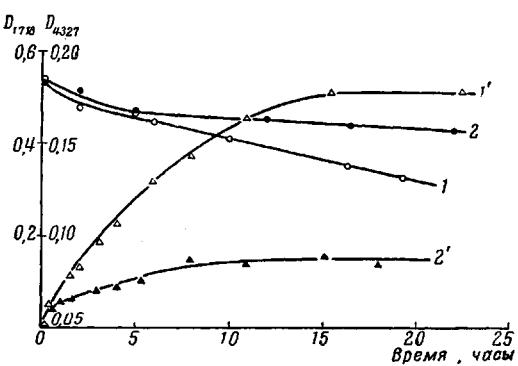
#### О РОЛИ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РАЗРЯДА ПРИ ИОНИЗАЦИОННОМ СТАРЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

*М. А. Багиров, Е. Я. Волченков, Т. И. Гусейнов*

После установления основной роли кислорода в ионизационном старении полимерных пленок [1] стало очевидным, что эрозия, являющаяся его основным результатом, может происходить как вследствие окислительной деструкции, инициируемой электронно-ионной бомбардировкой поверхности полимерных пленок [2, 3], так и в результате действия химически-агрессивных продуктов газового разряда в воздухе [4, 5], а также в результате комплексного действия обоих факторов.

С целью выяснения роли газообразных продуктов разряда в процессах эрозии и окисления полимерных пленок в газовом разряде нами проведено сравнение результатов действия электрических разрядов в воздухе на полиэтиленовую пленку в статической (случай А) и вентилируемой (случай Б) средах.

Действие разрядов в воздухе осуществляли в открытой ячейке, состоящей из нижнего металлического электрода из нержавеющей стали диаметром 24 мм, на который накладывали испытуемую пленку, и стеклянной пластинки толщиной 1,4 мм, металлизированной с наружной поверхности. Толщина газового зазора между металлическим электродом и стеклянной пластинкой, обеспечиваемого прокладками из стекла, составляла 1,4 мм. К металлизированной стеклянной пластинке подавали высокое электрическое на-



Временная зависимость оптической плотности полос  $4327 \text{ см}^{-1}$  (1, 2) и  $1718 \text{ см}^{-1}$  (1', 2') для этиленовой пленки при ионизационном старении в статической (1, 1') и вентилируемой (2, 2') ячейках