

2. Показано, что полимерные алкильные радикалы рекомбинируют с одной из нитроксильных групп стабильного бирадикала. Получены спин-меченные полиолефины.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, Nature, 196, 472, 1962.
2. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1663.
3. Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Tetrahedron, 20, 131, 1964.
4. К. Л. Гамильтон, Г. М. Мак-Конелл, Успехи химии, 39, 531, 1970.
5. А. Б. Шапиро, В. И. Сускина, В. В. Федорова, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 694.
6. Г. Ф. Павелко, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2466.
7. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, 9, 180, 1964.
8. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., A9, 2549, 1967.

УДК 541.64:536.2

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ИХ РАЗМЯГЧЕНИЯ

А. Н. Гаврилов, В. П. Володин, Е. В. Кувшинский

Имеющиеся в литературе сведения относительно температурной зависимости теплопроводности полимеров в области их размягчения противоречивы. Так, в [1] отмечается, что теплопроводность у одних аморфных полимеров в интервале стеклования не претерпевает изменений, у других резко уменьшается, а у третьих проходит через максимум. Значительные изменения теплопроводности ряда аморфных полимеров отмечены в работе [2]. В работе [3] утверждается, что у полиметилметакрилата (ПММА) при стекловании теплопроводность претерпевает заметные изменения, а согласно [4] она меняется мало. Аналогичные расхождения известны и в отношении кристаллических полимеров. В работе [5] сообщается, что теплопроводность полиэтилена в интервале плавления уменьшается, авторы же [2, 6] сообщают о «провале» теплопроводности в этом интервале у полиэтилена и у полипропилена. Бросается в глаза, что противоречивость данных имеет место для тех температурных интервалов, в пределах которых у полимеров при небольшом повышении температуры могут возникнуть явления, сопровождающиеся добавочным выделением-поглощением тепла. У аморфных полимеров они связаны с явлениями закалки и отжига [7], у кристаллических — перекристаллизации, дополнительной кристаллизации и плавления [8]. Характерно, что более сложной оказывается зависимость теплопроводности от температуры, полученная методом нестационарного теплового потока (динамическим методом) [2, 3, 6]. Можно было предположить, что все эти расхождения имеют общую причину. В теории динамических методов теплопемкость всегда считается величиной если и не постоянной, то зависящей только от температуры; в них не предусматривается «изотермическое» поглощение или выделение тепла. Поэтому в тех случаях, когда при измерениях теплопроводности динамическими методами такие явления возникают, соответствующие расчетные соотношения становятся количественно несостоимыми. Подобная ситуация уже однажды возникала в науке. В частности, Тамман полагал, что замедленное установление равновесия при дилатометрических измерениях вблизи температуры стеклования (T_c) обусловлено «провалом» теплопроводности; он предложил даже теоретическое истолкование такой аномалии [9]. Концепция Таммана была опровергнута прямыми изменениями теплопроводности органических неполимерных стеклющихся веществ, таких как канифоль, фенолфталеин [10], глюкоза [11] методами стационарного теплового потока; «провал» вблизи T_c не был обнаружен.

Чтобы уяснить действительную картину изменения теплопроводности полимеров, мы предприняли достаточно прецизионное исследование температурной зависимости теплопроводности как аморфных, так и кристаллических полимеров. Была сконструирована специальная ячейка для измерений по методу стационарного теплового потока. В ней была использована возможность приготовления образцов специальной формы, сводя-

щая к минимуму паразитные тепловые потоки [12]. Перепад температуры в приборе допускался не более 1—1,5°. Из аморфных полимеров были изучены высокомолекулярный пластифицированный ПММА с $T_c = 85$ — 87° и непластифицированный — с $T_c = 114^\circ$, а также низкомолекулярный поливинилацетат (ПВА) со средневязкостным молекулярным весом 130 000 и $T_c = 38^\circ$. На рис. 1 представлена температурная зависимость теплопроводности ПММА и ПВА. Видно, что ниже T_c теплопроводность ПММА меняется мало, обнаруживая небольшую тенденцию возрастать с температурой. Данные, аналогичные нашим, получены в [4, 13] методами стационарного теплового потока, и в [3, 14] — нестационарными методами.

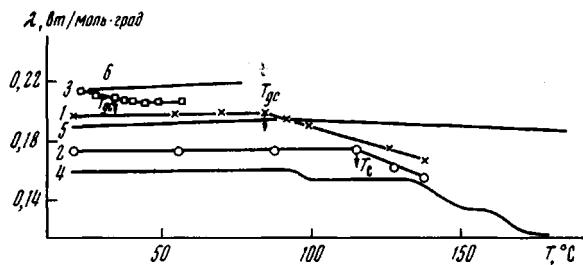


Рис. 1. Зависимость теплопроводности ПММА и ПВА от температуры:

¹ — пластифицированный; ² — непластифицированный
ПВА; ³ — ПВА; ⁴ — ПММА [3]; ⁵ — ПММА [4]; ⁶ —
ПММА [14]

После достижения T_c теплопроводность ПММА при повышении температуры начинает уменьшаться. Это согласуется с данными [4] и противоречит данным [3], показывающим аномалии теплопроводности вблизи T_c . У ПВА нами также не было обнаружено каких-либо аномальных изменений теплопроводности в области стеклования. Как видно, режим измерений не оказывается на результатах измерений ниже T_c . Напротив, вблизи T_c , там, где в аморфных полимерах развиваются тепловые релаксационные процессы, данные расходятся: нестационарные методы измерений дают явно искаженную величину теплопроводности. Итак, в пределах 100—200°, включая область стеклования, теплопроводность аморфных полимеров меняется незначительно и плавно.

Из кристаллических полимеров были изучены полиэтилены высокой плотности с $d_{20} 0,963 \text{ г}/\text{см}^3$ (ПЭВП-1) (среднего давления) и с $d_{20} 0,953 \text{ г}/\text{см}^3$ (ПЭВП-2) (низкого давления) и полиэтилен низкой плотности с $d_{20} 0,922 \text{ г}/\text{см}^3$ (ПЭНП) (высокого давления), а также слабокристаллический сополимер этилена и метакриловой кислоты, нейтрализованный введением ионов цинка (иономер марки «Сурлин АЕР-1800» с $d_{20} 0,960$) (рис. 2). Видно, что вблизи комнатной температуры плотность полиэтилена заметно влияет на величину теплопроводности λ . Так, увеличение плотности Δd на $0,01 \text{ г}/\text{см}^3$ обуславливает рост теплопроводности на 14% с $\lambda_{37} = 0,332$ у ПЭВП-2 и $0,380 \frac{\text{вт}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$ у ППВП-1. По данным других исследователей [5, 13, 15, 16], λ возрастает еще больше. С повышением температуры теплопроводность полиэтиленов падает; причем у ПЭВП-1 и ПЭВП-2 в большей мере, чем у ПЭНП. Теплопроводность ПЭНП вблизи $t_{\text{пл.}} = 115^\circ$ всего на 13% ниже его значения при комнатной температуре. Выше температуры плавления, там, где полиэтилены являются полностью аморфными, теплопроводности их близки по величине и практически перестают меняться с температурой. Данные теплопроводности полиэтиленов, полученные методом стационарного теплового потока (наши и литературные [5]) согласуются между собой и радикально расходятся с

данными, полученными нестационарными методами [2, 6] в области плавления.

Интересно отметить, что теплопроводность иономера марки «Сурлин АЕР-1800» по своему химическому строению близкого к полиэтилену, но обладающего незначительной степенью кристалличности (10—20%), ниже теплопроводности ПЭНП во всем интервале температур и мало изменяется с температурой. Теплопроводность иономера в расплаве также ниже теплопроводности расплавов полиэтиленов, что свидетельствует, очевидно, об отличной от полиэтиленов структуре его расплава.

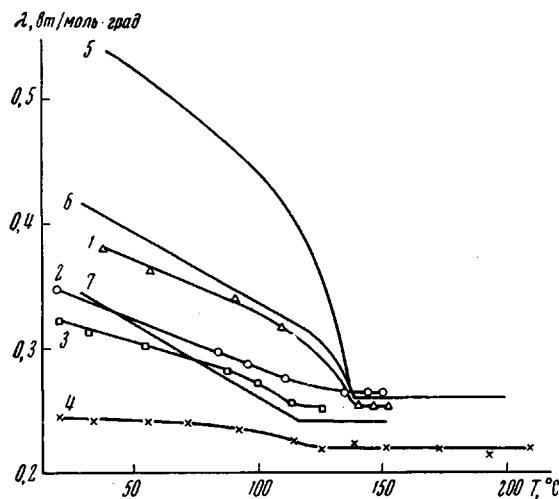


Рис. 2. Зависимость теплопроводности полиэтилена от температуры:

1 — ПЭВП-1; 2 — ПЭВП-2; 3 — ПЭНП; 4 — иономер марки «Сурлин АЕР-1800»; 5 — ПЭВП с $d_{20} = 0,976 \text{ г/см}^3$ [5]; 6 — ПЭВП с $d_{20} = 0,945 \text{ г/см}^3$ [5]; 7 — ПЭНП с $d_{20} = 0,920 \text{ г/см}^3$ [5]

Итак, у кристаллических полимеров, таких как полиэтилен, теплопроводность в области плавления монотонно уменьшается. У расплавов тех же веществ (т. е. у полимеров в аморфном состоянии) теплопроводность при повышении температуры остается практически неизменной.

Почему развитие кристаллизационных процессов увеличивает теплопроводность полимеров? Само по себе отверждение вещества несущественно сказывается на процессе переноса тепла. Примером служит поведение стеклюющих аморфных полимеров, отверждающихся при понижении температуры. По-видимому, ответ на поставленный вопрос может дать лишь рассмотрение механизма передачи тепловых возбуждений, учитывающего как перенос тепла непосредственно вдоль макроцепей, так и теплообмен между отдельными соприлегающими макромолекулами.

Выводы

1. Измерена температурная зависимость теплопроводности аморфных полиметилметакрилата и поливинилацетата, кристаллических полиэтиленов (ПЭВП-1, ПЭВП-2), полиэтилена низкой плотности и иономера «Сурлин АЕР-1800» в широком интервале температур методом стационарного теплового потока.

2. Показано, что теплопроводность аморфных полимеров в широком интервале температур, включая область стеклования, меняется плавно и незначительно.

3. У кристаллических полимеров теплопроводность заметно падает в области плавления. Особенно резкое падение теплопроводности имеет место у полимеров высокой кристалличности.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
20 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Мамедалиева, Д. Ш. Абдинов, Г. М. Алиев, Докл. АН СССР, 190, 1293, 1970.
2. Л. Н. Черкасова, Ж. физ. химии, 33, 9, 1959.
3. К. Ueberreiter, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216, 217, 1967.
4. Р. Lohé, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 203, 115, 1965.
5. J. Hennig, W. Knapp, R. Lohé, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 189, 114, 1963.
6. Б. А. Арутюнов, В. С. Биль, Механика полимеров, 1966, 793.
7. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
8. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
9. Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.
10. Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, 2, 1114, 1938.
11. E. S. Green, G. S. Parks, J. Chem. Phys., 9, 262, 1941.
12. А. Н. Гаврилов, В. П. Володин, Е. В. Кувшинский, Сб. Машины и приборы для испытания материалов, изд-во «Металлургия», 1972.
13. K. Eiermann, Kunstoffe, 9, 512, 1961.
14. Ю. А. Кирichenко, Б. Н. Олейник, Т. З. Чадович, Инженерно-физический ж., 8, 5, 70, 1964.
15. K. Eiermann, K.-H. Hellwege, W. Knapp, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 174, 134, 1961.
16. K. Eiermann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 201, 1, 1965.

УДК 541.64 : 532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА ИЗ ВОДНОЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКИ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

И. Л. Шмурак

Резорцин-формальдегидный полимер (например ФР-12) является неотъемлемой частью адгезивов для крепления вискозных и полиамидных тканей к резинам [1]. Поэтому изучение его диффузии в волокнообразующие полимеры представляет определенный практический и теоретический интерес. Качественно диффузия резорцин-формальдегидного полимера в волокно была показана ранее [2, 3], однако количественных характеристик этого процесса найдено не было. В данной статье приведены результаты определения коэффициентов диффузии резорцин-формальдегидного полимера в пленки волокнообразующих полимеров методом «меченых» атомов.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны целлофан толщиной 0,035 м.м и капроновая пленка (ПК-4) толщиной 0,105 м.м. Структура целлофана, на поверхности которого имеется плотный ориентированный слой толщиной в несколько сотен ангстрем [4], близкая структуре элементарного волокна сверхпрочного вискозного корда [5], а структура пленки ПК-4 — в структуре элементарного волокна капронового корда [6]. Изучали диффузию в эти пленки меченого резорцин-формальдегидного полимера из адгезива на основе дивинилстирол-2-винилпиридинового латекса (ДСВП-15). Адгезив готовили следующим образом. Резорцин-формальдегидный полимер, содержащий 0,5 моля формальдегида на 1 моль резорцина, подвергали предварительной кон-