

УДК 541.64:539.2:536.4

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

А. Н. Пивень, В. И. Кирichenко

Исследовано влияние надмолекулярной структуры на теплофизические свойства поликарбоната (ПКА). Показано, что с увеличением размеров элементов надмолекулярной структуры (сферолитов) и, следовательно, с увеличением структурной неоднородности полимерного блочного образца существенно понижается теплопроводность. Обнаружен различный характер температурных зависимостей теплопроводности для образцов ПКА с размером сферолитов 5–10 и 150–200 мкм. Высказано предположение, что в пределах одного типа надмолекулярной структуры (сферолитной) размер ее элементов не оказывает влияния на температуропроводность полимеров.

Результаты исследований влияния надмолекулярной структуры на теплофизические свойства полимеров использованы для обоснования новых технологических процессов и расчета оборудования для переработки полимерных материалов, а также для теоретического обоснования современных представлений о природе теплофизических свойств полимерных материалов. Знание закономерностей формирования надмолекулярных структур и влияния их типа и размера на теплофизические свойства полимеров позволит выбрать в промышленных условиях рациональный режим переработки их в изделия, в связи с чем определяются перспективы улучшения свойств изделий, получаемых экструзией, литьем под давлением и другими способами.

Исследовали поликарбонат (ПКА) – частично кристаллический полимер с содержанием кристаллической части 30–60 %.

Морфологическим типом кристаллической структуры исследуемого полимера являются сферолиты (рис. 1, а). Оптической микроскопией (МИН-8) при определенных условиях кристаллизации расплава ПКА (скорость охлаждения 0,15–3,0 град/мин, при постоянном объеме) исследовали структуры с размером сферолитов от нескольких единиц (5–10) до сотен (150–200) микрон (рис. 1, б, в), т. е. основной диапазон размеров надмолекулярных образований, в котором задаются эксплуатационные физико-механические свойства макроскопического тела.

Полностью симметричные шарообразные сферолиты с большими радиусами образуются лишь тогда, когда число центров роста не очень велико и расплав охлаждается с определенной скоростью. При очень медленном охлаждении образуются нерегулярные полиздрические структуры (рис. 1, в).

Исследуемые образцы получали гидролитической полимеризацией капролактама и кристаллизацией расплава полимера в блоке, т. е. в условиях, когда расплав достигал достаточно высокой температуры, без перемешивания и охлаждали с определенной скоростью. При очень медленном охлаждении (0,15 град/мин) получены образцы ПКА с размером сферолитов 150–200 мкм. Быстрым охлаждением расплава полимера (3 град/мин) получены образцы с размером элементов надмолекулярной структуры 5–10 мкм. Как будет показано ниже, даже такое варьирование структуры существенно сказывается на теплофизических свойствах блочного ПКА. Степень кристалличности для всех образцов была одинаковой и равнялась ~57 %. Степень кристалличности определяли денситометрическим методом. Исследование теплофизических свойств проводили на образцах ПКА, изготовленных в форме дисков диаметром 49,5 и толщиной 3 мм.

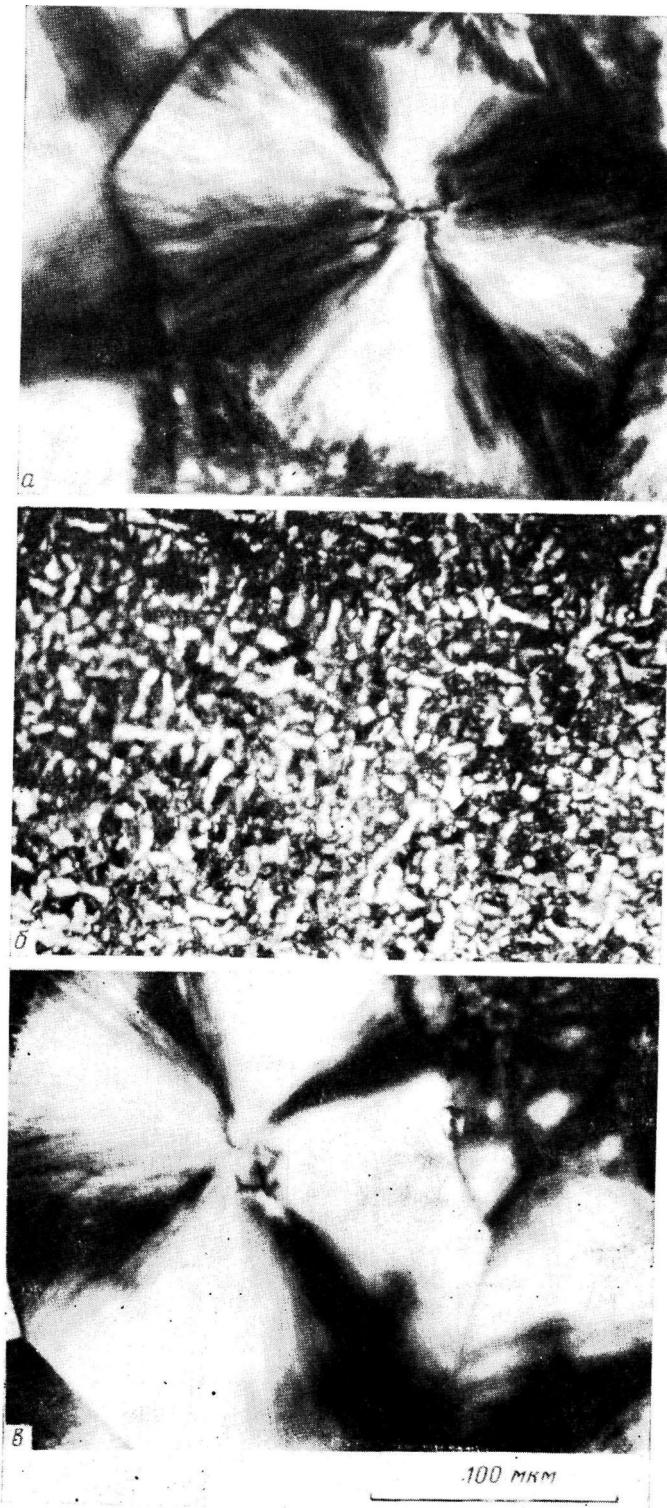


Рис. 1. Поляризационные микрофотографии сферолитных структур образцов ПКА, закристаллизованных в блоке (а) и при скорости охлаждения расплава 3 (б) и 0,15 град/мин (в)

Температурную зависимость теплопроводности λ и температуропроводности a ПКА определяли методом нагревания двух пластин плоским источником тепла постоянной мощности (квазистационарный режим). Конструкция установки для экспериментального исследования тепло- и температуропроводности полимерных материалов описана ранее в [1].

На рис. 2 представлена температурная зависимость теплопроводности образцов ПКА различной надмолекулярной структуры. Из рисунка следует, что увеличение размеров сферолитов от 5–10 до 150–200 мкм приводит к снижению теплопроводности материала примерно в 2 раза при постоянной степени кристалличности. Полученный результат свидетельствует о влиянии структурной неоднородности полимерного тела на перенос тепла в нем и требует более подробного объяснения. В настоящее

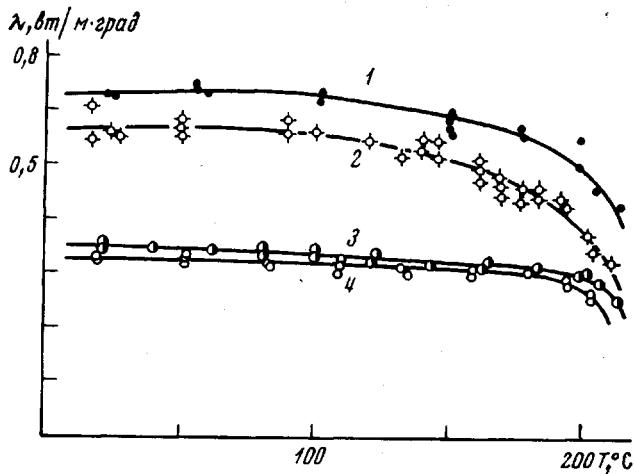


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности образцов ПКА с размерами сферолитов 5–10 (1, 2) и 150–200 мкм (3, 4) и $M=15\,000$ (1); 14 000 (2); 18 000 (3) и 16 000 (4)

время с точки зрения теории теплопроводности полимерные материалы рассматриваются как гомогенные системы [2–10], состоящие из очень длинных, ограниченно гибких макромолекул, взаимодействующих со своими соседями, как с вязкой средой. Такое рассмотрение полимерных материалов является приближенным. Исследование структуры полимерных тел в течение последних 15 лет показало, что не только в кристаллическом, но и в аморфном состояниях образуются четко выраженные упорядоченные структуры на надмолекулярном уровне. Возникновение таких структур приводит к тому, что полимерные тела перестают вести себя как гомогенные системы. В них появляются границы раздела между структурными образованиями, которые могут быть зародышами трещин и местом концентрации низкомолекулярных соединений. Кроме того, указанная особенность границ раздела кристаллических структур связана с характером ММР полимера. В настоящее время однозначно установлено, что в процессе кристаллизации полимера происходит его фракционирование по молекулярному весу [11, 12]. В результате этого процесса, после того как основная масса полимера оказывается закристаллизованной, на границах образованных структур оказываются низкомолекулярные фракции, которые кристаллизуются при более высоких степенях переохлаждения и, как правило, в конформации предельно выпрямленных цепей в виде аморфных прослоек. Доля межкристаллитной массы, естественно, определяется составом полимера и кинетикой кристаллизации и, несомненно, должна существенно влиять на свойства материала, связанные с процессом переноса тепла. Таким образом, наличие четких границ раздела между больши-

ми по размеру надмолекулярными структурами в полимерных телах, в частности в ПКА, обуславливает зависимость теплопроводности от структурной неоднородности материала. Уменьшение размеров сферолитов и образование более однородной по размерам элементов надмолекулярной структуры системы в совокупности своей, уменьшая структурное рассеяние теплового потока, увеличивают теплопроводность полимерного материала.

Влияние структурной неоднородности полимерного тела в связи с вышеизложенным на перенос тепла в нем проявляется также в форме кривых

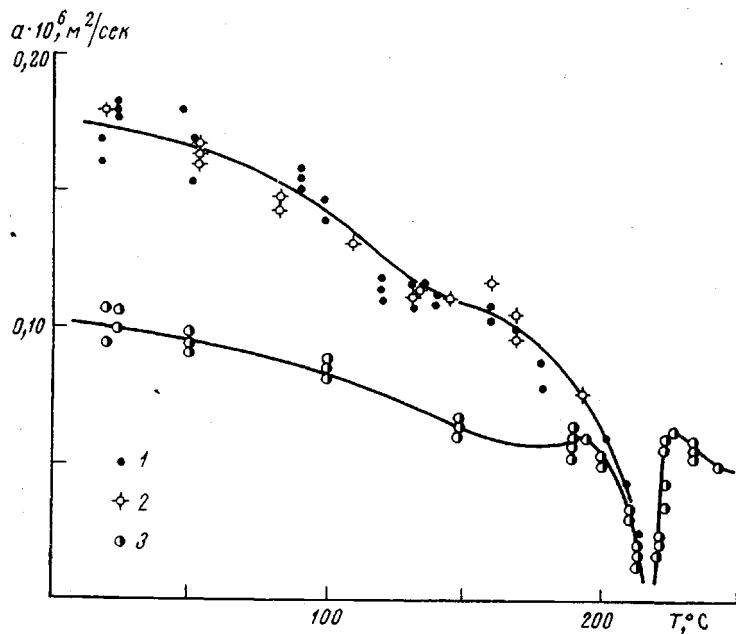


Рис. 3. Температурная зависимость температуропроводности образцов ПКА, имеющих размер сферолитов 5–10 (1), 150–200 (2) и 75–100 мкм (3) и степень кристалличности 57 (1, 2) и 45% (3)

температурной зависимости теплопроводности исследуемых образцов ПКА, приведенных на рис. 2. Как показано на рисунке, у образцов полимера с размерами сферолитов 150–200 мкм теплопроводность очень слабо зависит от температуры, в то время как для образцов с размером сферолитов до 10 мк наблюдается заметное изменение теплопроводности с ростом температуры.

При нагревании кристаллических полимеров наблюдается постепенное уменьшение степени кристалличности с ростом температуры. Это явление известно под названием «частичное плавление». Оно наблюдается в интервале температур, ширина которого и положение на температурной оси зависят от химической структуры макромолекул и от термической предыстории полимера. Верхняя граница этого интервала принимается за температуру плавления. Явление частичного плавления обусловлено поверхностным плавлением кристаллитов [13]. В этом случае степень кристалличности зависит не только от температуры, но и от размеров кристаллитов. Чем больше кристаллит, тем меньше оказывается влияние некристаллических граничных слоев на макроскопическую плотность полимера и ее флуктуацию. Полагая, что поверхностное плавление кристаллитов приводит в конечном счете к поверхностному плавлению надмолекулярных структурных образований, можно заключить, что с увеличением размера сферолитов меньше оказывается влияние некристаллических граничных слоев на

флуктуации плотности полимерного тела, т. е. меньше изменяется структурное рассеяние теплового потока.

На рис. 3 показана температурная зависимость температуропроводности для образцов полимера различной надмолекулярной структуры. Влияния степени кристалличности на температуропроводность поликапролактама по сравнению с зависимостью от надмолекулярной структуры $a=f(T)$ приведено на рис. 3 для ПКА со степенью кристалличности 45% и размером элементов надмолекулярной структуры, занимающим промежуточное положение между таковыми для исследуемых образцов. Ранее влияние степени кристалличности на температуропроводность было изучено на примере политрифторметилена [14], где, как и в данной работе, показано, что с повышением степени кристалличности температуропроводность возрастает; одновременно изменяется характер зависимости $a=f(T)$: с повышением степени кристалличности температурная зависимость температуропроводности полимерных материалов усиливается.

С учетом полученных экспериментальных данных можно заключить, что в силу своей природы температуропроводность частично кристаллических полимерных материалов зависит от общего содержания кристаллической части в образце и практически не зависит от надмолекулярной структуры. Следует также отметить, что исследование двух различно ориентированных образцов политетрафторэтилена [14] показало отсутствие в них анизотропии температуропроводности. Этот факт можно рассматривать как косвенное подтверждение предыдущего вывода об отсутствии влияния надмолекулярных структур полимерных материалов на их температуропроводность.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна
Киевский ордена Ленина политехнический институт

Поступила в редакцию
1 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. О. Фогель, П. Г. Алексеев, Иж.-физ. ж., 5, 2, 35, 1962; И. И. Чернобыльский, М. И. Павлищев, К. Г. Тертышник, А. Н. Пивень, Сб. Химическое машиностроение, «Техника», 1965, вып. 2.
2. K. Ueberreiter, O. Laupenmühlen, Z. Naturforsch., A8, 664, 1953.
3. K. Ueberreiter, S. Purucher, Kolloid-Z., 144, 120, 1955.
4. K. Eiermann, J. Polymer Sci., C6, 157, 1964.
5. K. Eiermann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 198, 5, 1964.
6. J. Hennig, W. Knappe, J. Polymer Sci., C6, 167, 1964.
7. D. Hansen, C. C. Ho, J. Polymer Sci., A3, 659, 1965.
8. D. Hansen, B. D. Washo, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 210, 111, 1966.
9. D. Hansen R.-C. Kantayyam, C. C. Ho, Polymer Engng Sci., 6, 260, 1966.
10. P. Lohe, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 204, 7, 1965.
11. T. Kawai, Makromolek. Chem., 84, 294, 1965.
12. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys., 35, 1270, 1964; 36, 2987, 1964.
13. Е. В. Фишер, Сб. Физическая химия полимеров за рубежом, «Мир», 1970, стр. 9.
14. M. Hattori, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 202, 11, 1965.