

Это наблюдение подтверждается и при синтезе других полимерных ИРС. В частности, из ПЭХГ, кватернированного триметиламином, также получается при одностадийном получении более проводящая сложная ИРС ($\rho_{20}=200 \text{ ом} \cdot \text{см}$), чем при получении через простую ИРС добавлением ТЦХМ [4]. По-видимому, при одностадийном получении, когда сложной ИРС предоставляется самой сформироваться из смешанного раствора, образуется продукт более упорядоченной структуры, что отражается в значении электропроводности.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
17 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Беспалов, В. В. Титов, Успехи химии, 44, 2249, 1975.
2. J. M. Bruce, J. R. Herson, Polymer, 8, 619, 1967.
3. K. Sanada, A. Iwasawa, E. Tsuchida, Y. Shinohara, Nippon Kagaku Kaishi, 1974, 961.
4. D. S. Acker, W. R. Hertler, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3370, 1962.
5. V. Hadek, H. Noguchi, A. Rembaum, Macromolecules, 4, 494, 1971.

УДК 541.64:536.7

ТЕРМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ

В. И. Кириченко, А. Н. Пивень

Исследование теплофизических свойств полимеров в интервалах температур, представляющих практический интерес при переработке этих материалов, неизбежно связано с изучением аномалий их температурной зависимости при структурных и фазовых переходах. Данные о термических особенностях переходов в полимерах должны способствовать выяснению связи структуры с их теплофизическими свойствами и, таким образом, сыграть существенную роль в решении практических вопросов переработки полимерных материалов и прогнозировании их свойств и поведения в различных температурных условиях.

Из-за недостаточного количества проведенных исследований теплопроводности и температуропроводности полимеров при структурных и фазовых превращениях в настоящее время не представляется возможным классифицировать аномалии этих теплофизических свойств в зависимости от типа превращения.

Имеющиеся в литературе сведения по температурным зависимостям теплопроводности и температуропроводности полимеров в области фазовых переходов немногочисленны и зачастую противоречивы. При исследовании температурной зависимости теплофизических свойств в области температур, включающей температуру плавления кристаллизующихся полимеров, наблюдались различные типы аномалий [1–13]. Так, у полиэтилена [4, 6, 9, 10] в области плавления наблюдалось резкое уменьшение теплопроводности, которая при дальнейшем повышении температуры (выше точки плавления) оставалась постоянной. В других работах в области плавления был обнаружен минимум теплопроводности у полипропилена, поликаапроламида, а также у полиэтилена [2, 3, 7, 8, 11, 12] и других полимеров [1]. Аналогичные результаты получены и для температуропроводности: в области плавления кривая температурной зависимости $a = -f(T)$ полиэтилена [3, 8] и поликаапроламида [13] проходит через минимум, а после завершения плавления температуропроводность достигает

примерно тех же значений, что и в кристаллическом состоянии, обнаруживая в расплаве очень слабую зависимость от температуры.

Упомянутые здесь типы аномалий теплопроводности и температуропроводности кристаллических полимеров можно схематически представить кривыми, указанными на рис. 1. Противоречивость данных по температурным зависимостям теплопроводности и температуропроводности полимеров имеет место, как следует из рисунка, для тех температурных интервалов, в пределах которых у полимеров при небольшом повышении температуры могут возникать явления, сопровождающиеся поглощением

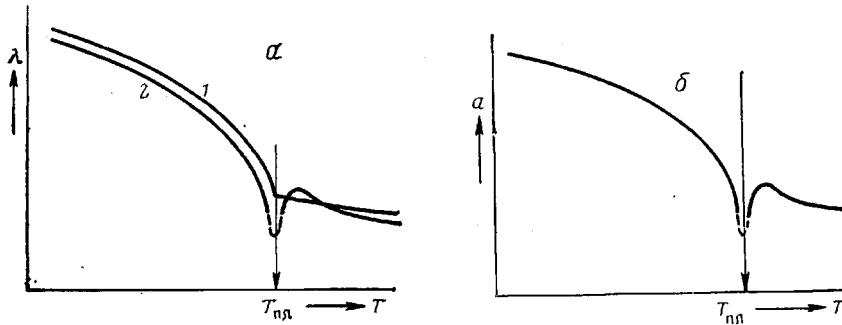


Рис. 1. Схематические кривые температурной зависимости теплопроводности (а) и температуропроводности (б) кристаллических полимеров по литературным данным:

1 — [4, 6, 9, 10]; 2 — [1—3, 7, 8, 11, 12] (а); [3, 8, 13] (б)

тепла. Это обстоятельство накладывает основные требования к выбору метода измерения теплопроводности и температуропроводности полимеров в интервалах температур, включающих температуру плавления.

Целью данной работы является уточнение характера аномалий теплопроводности и температуропроводности при плавлении кристаллизующихся полимеров с использованием для экспериментального изучения теплофизических характеристик стационарного метода.

В соответствии с поставленной задачей для экспериментального измерения теплопроводности и температуропроводности полимеров был использован метод нагрева двух пластин плоским источником тепла постоянной мощности [14]: для измерения коэффициента теплопроводности применяли стационарный режим переноса тепла, для измерения коэффициента температуропроводности — регуляризный режим нагрева. По значениям коэффициентов теплопроводности λ , температуропроводности a и плотности ρ из соотношения

$$C_p = \frac{\lambda}{a\rho}$$

расчитывали значение удельной теплоемкости C_p . Значение ρ определяли в каждом опыте при измерении коэффициентов λ и a по изменению геометрических размеров (толщины) образца. Скорость нагрева образцов при измерениях составляла примерно 0,25 град/мин с изотермическими выдержками при температурах измерения до 30 мин. За счет тепла, выделяемого плоским нагревателем постоянной мощности в момент измерения теплофизических характеристик, температура образца повышалась на 1–1,5°. Такое изменение температуры не оказывало заметного влияния на погрешность измерений, обусловленную зависимостью теплопроводности от температуры.

Характер температурных зависимостей теплопроводности и температуропроводности полимеров и их аномалий при фазовом переходе — плавлении изучали на примере полиамидов: поликапроамида ($T_{пл}=225^\circ$, содержание низкомолекулярных единиц 10 вес.%, $M_n=18\ 000$ – $23\ 000$, степень кристалличности * $\chi=40$ – 45%); полигексаметиленсебацинамида ($T_{пл}=217^\circ$, $M_n=19\ 000$, $\chi=40\%$); полигексаметиленадипамида ($T_{пл}=265^\circ$, $M_n=40\ 000$, $\chi=48\%$). Образцы поликапроамида и полигексаметилен-

* Степень кристалличности полиамидов измеряли при 20° денситометрическим методом.

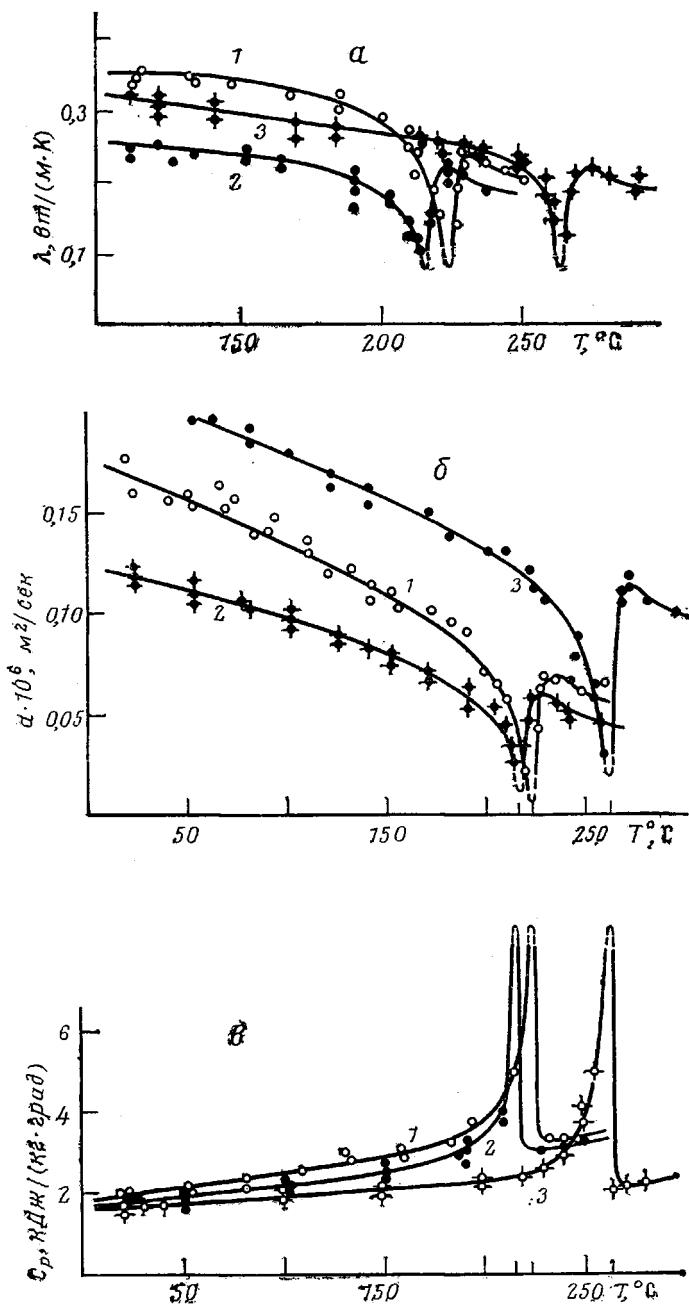


Рис. 2. Зависимость теплопроводности (а), температуропроводности (б) и теплоемкости полиамидов (в) от температуры:
1 — поликапроамид; 2 — полигексаметиленсебацинамид; 3 — полигексаметиленадипамид

адипамида имели сферолитную структуру с размером сферолитов до 50 мкм. Образцы полиамидов были изготовлены в виде блоков — круглых пластин толщиной 2–3 мм и диаметром 49,5 мм. Блочные образцы полиамидов, частично кристаллических полимеров, получали неизотермической кристаллизацией из расплава с постоянной скоростью охлаждения 0,15–2 град/мин.

На рис. 2, а, б представлены температурные зависимости λ и a полиамидов. Экспериментальные данные, представляющие кривые $\lambda=f(T)$ и $a=f(T)$ в интервале температур, соответствующем плавлению кристаллической части полимеров, позволяют полагать, что фазовые переходы —

плавление в полиамидах сопровождаются прохождением через минимум коэффициентов теплопроводности и температуропроводности при максимальном значении удельной теплоемкости (рис. 2, в). Следует заметить, что в области температур вблизи $T_{\text{пл}}$ применение указанного выше метода измерения λ и a становится некорректным из-за большого изменения температуры образца во время опыта и соответственно из-за существенной зависимости теплофизических свойств от температуры. Поэтому в этой узкой области температур кривые на рис. 2, а и б указаны пунктиром, так как о характере зависимостей $\lambda=f(T)$ и $a=f(T)$ и величине минимума на этих кривых можно лишь предполагать.

Результаты данной работы находятся в хорошем соответствии с полученными ранее [15, 16] теоретическими выводами о возможности прохождения через минимум в области фазового перехода первого рода кинетических свойств системы, в частности скорости распространения упругих волн и температуропроводности.

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

Поступила в редакцию
18 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ueberreiter, H.-J. Orthmann, Z. Naturforschung, 5a, 101, 1950.
2. Л. Н. Черкасова, Ж. физ. химии, 33, 1928, 1959.
3. H. Frielingdorf, Chem.-Ingr.-Techn., 32, 291, 1960.
4. J. Hennig, W. Knapp, P. Lohe, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 189, 114, 1963.
5. R. D. Biggs, R. P. Guenther, Modern Plast., 40, 126, 1963.
6. D. Hansen, C. C. Ho, J. Polymer Sci., A3, 659, 1965.
7. Б. А. Арутюнов, В. С. Биль, Механика полимеров, 1966, 793.
8. H. Tautz, J. Polymer Sci., C 16, 3723, 1968.
9. A. V. Tobolsky, N. H. Canter, J. Polymer Sci., C 14, 21, 1966.
10. А. Н. Гаврилов, В. П. Володин, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., Б14, 687, 1972.
11. И. И. Чернобыльский, В. И. Кириченко, А. Н. Пивень, Сб. Термо- и массоперенос, т. VII, «Наука и техника», 1968, стр. 596.
12. А. Б. Баширов, А. М. Манукян, Механика полимеров, 1974, 564.
13. А. Н. Пивень, В. И. Кириченко, Высокомолек. соед., А17, 1802, 1975.
14. В. О. Фогель, П. Г. Алексеев, Инженерно-Физический ж., 5, 35, 1962; И. И. Чернобыльский, М. И. Павлищев, К. Г. Тертышник, Сб. Химическое машиностроение, вып. 2, «Техника», 1965.
15. В. К. Семенченко, Коллоидн. ж., 24, 323, 1962.
16. В. К. Семенченко, М. М. Мартынюк, Коллоидн. ж., 24, 611, 1962.

УДК 541.64:536.4

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

*P. A. Набережных, А. Д. Сорокин, Е. Л. Гальперин,
Е. В. Волкова, А. Ф. Симакина*

Сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с фторолефинами и этиленом являются перспективными фторопластами, обладающими комплексом весьма ценных свойств [1, 2]. Известно, что состав сополимера в значительной степени определяет его свойства и, следовательно, практическую ценность. В литературе имеются данные по температурам плавления $T_{\text{пл}}$ некоторых сополимеров ТФЭ с этиленом [3, 4], винилфторидом (ВФ) [5, 6], гекса-