

Имеющиеся данные не позволяют отдать предпочтение определенному механизму. Установлен существенный вклад в процесс присоединения реакции, описываемой схемой (2), о чем свидетельствует образование гидроксильных групп. Известно также [5], что под действием УФ-излучения протекает деструкция натурального каучука, однако в нашем случае не наблюдается заметного понижения ММ. Это, по-видимому, обусловлено тем, что коэффициент поглощения терефталевого альдегида (концентрация в реакционной смеси ~0,05 моль/л) в спектральной области активирующего излучения (240–330 нм) превосходит соответствующую величину для полизопрена на два порядка и обеспечивает соответствующее превышение скорости образования возбужденных молекул терефталевого альдегида.

Фотореакции с участием карбонильной группы терефталевого альдегида протекают и при возбуждении в области 300–320 нм, где поглощение бензальдегидных групп полимера отличается низкой интенсивностью (рис. 1). Использование активирующего излучения с узким спектральным распределением, лежащим в указанной области спектра, позволит увеличить содержание бензальдегидных групп в модифицированных полимерах. В условиях наших экспериментов роль внутреннего фильтра играло поглощение терефталевого альдегида, содержание которого в смеси в ходе реакции существенно превосходило содержание присоединенных остатков бензальдегидного типа.

ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев В. В., Бурыкина Л. К., Зятьков И. П., Сагайдак Д. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 303.
- Павлов А. В., Бурыкина Л. К., Зятьков И. П. Вестник БГУ. Сер. 2, 1981, № 2, с. 13.
- Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972, с. 148.
- The Chemistry of carbonyl group / Ed. Zabicky J. L.— N. Y.— Sydney — Toronto: Intersci. Publ., 1970, v. 2, p. 525.
- Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.

Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем
им. А. Н. Севченко

Поступила в редакцию
26.III.1983

УДК 541.64:534

ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ АКУСТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Перепечко И. И., Голубь П. Д., Насонов А. Д.

Эксплуатация изделий из полимерных материалов в режимах пониженных и повышенных температур требует знания их теплофизических характеристик в широком температурном интервале. Современные методы измерения таких теплофизических параметров, как теплопроводность λ и теплоемкость C , разработаны обстоятельно [1–4], хотя точность их относительно невысокая (4–8%).

Указанные величины связаны между собой известным соотношением Дебая [5]

$$\lambda = \frac{1}{3} C \bar{v} l, \quad (1)$$

где \bar{v} — средняя скорость звука в материале, а \bar{l} — средняя длина свободного пробега фононов.

Как правило, для расчета \bar{l} поступают следующим образом: различными методами на разных установках и образцах определяют величины λ , C и \bar{v} , а затем, используя соотношение (1), находят значения средней длины свободного пробега фононов. Результаты расчетов \bar{l} , полученные таким способом, могут существенно различаться даже для одного и того же материала. По этой причине в современной литературе данные о значениях \bar{l} полимеров немногочисленны. Особенно это касается области азотных и гелиевых температур, где точные измерения теплофизических характеристик λ и C проводить довольно сложно.

С развитием современных теорий и модельных представлений появляется возможность нового подхода к решению задачи об определении средней длины свободного пробега тепловых фононов, а вместе с тем и значений теплопроводности.

Для одномерной модели, которая соответствует классу линейных полимеров в предположении, что мерой отклонения от гармоничности в твердых телах могут служить объемный коэффициент теплового расширения β и параметр Грюнайзена γ при температуре T , в работе [6] приведено выражение

$$\bar{l} = \frac{a}{\beta \gamma T},$$

где a^3 — объем, приходящийся на один атом вещества. Из простых соображений величину a можно представить в виде

$$a = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A P}}$$

Здесь M — мольная масса повторяющегося звена полимера, ρ — плотность его, N_A — число Авогадро, P — число атомов в звене. С учетом того, что объемный коэффициент теплового расширения полимера примерно равен устроенному линейному ($\beta \approx 3\alpha$), окончательно получим

$$\bar{l} = \frac{\sqrt[3]{M/\rho N_A P}}{3\alpha \gamma T} \quad (2)$$

Ранее [7] нами было показано, что значения коэффициента термического расширения и параметра Грюнайзена могут быть определены из акустических измерений. Следовательно, выражение (2) открывает возможность нахождения средней длины свободного пробега фононов в полимерах непосредственно из акустических измерений, минуя теплофизические. Более того, оказывается, что все другие величины, входящие в правую часть формулы (1), можно рассчитать из акустических данных. Действительно, способ определения акустических значений теплоемкости приведен в работе [8], а средняя скорость звука находится из выражения

$$\bar{V} = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3}$$

Здесь V_t и V_l — соответственно скорости сдвиговых и продольных звуковых волн в материале.

Таким образом, данные по скорости распространения звука в полимерах позволяют найти величины \bar{l} и C , а вместе с ними и значения теплопроводности λ .

В таблице приведены результаты расчетов по формуле (2) средней длины свободного пробега фононов в ряде линейных полимеров на основе ультразвуковых измерений, выполненных нами ранее [7, 8] в области низких температур.

Анализ полученных результатов следует проводить с учетом того, что все изученные полимеры являются частично-кристаллическими. В кристаллической фазе, как показано в работе [9], длина свободного пробега фононов определяется фонон-фононными столкновениями, протекающими по механизму U -процессов (процессов переброса). В этом случае величина \bar{l} должна быть обратно пропорциональна числу сталкивающихся фононов $n(T)$, которое, согласно статистике Бозе – Эйнштейна, оказывает-

Значения средней длины свободного пробега фононов в полимерах при низких температурах

Полимер	$\rho \cdot 10^3$, кг/м ³	Р	$M \cdot 10^{-3}$, кг/моль	$\bar{l} \cdot 10^{-10}$, м		
				40 К	80 К	120 К
ПА-6	1,143	19	113	28,4	25,9	24,8
ПА-7	1,060	22	127	27,6	24,5	23,6
ПА-11	1,036	34	183	18,3	15,5	14,9
ПА-12	1,027	37	197	16,0	13,5	13,0
ПА-6, 10	1,094	50	288	14,7	11,9	11,1
ПТФЭ	2,141	6	100	28,2	18,6	16,2
ПЭ	0,964	6	28	34,2	32,8	31,2

ся прямо пропорциональным температуре, т. е. в области температур выше дебаевских

$$\bar{l} \sim 1/n(T), \text{ а } n(T) \approx kT/hv$$

Следовательно

$$\bar{l} \sim 1/T \quad (3)$$

Соотношение (3) более детально раскрыто формулой (2), используемой в наших расчетах.

В аморфной фазе полимера длина свободного пробега фононов ограничивается рассеянием их на дефектах. По величине \bar{l} можно судить о ближнем порядке в аморфных областях полимера. В частности, в работе [9] полученные для ПЭ в широком интервале температур значения \bar{l} , соответствующие аморфной фазе, мало изменяются в зависимости от температуры и составляют примерно 10–15 Å. Авторы работы [9] считают, что в аморфных областях ПЭ ближний порядок сохраняется именно на таких расстояниях. В то же время в чисто кристаллической фазе отмечена зависимость \bar{l} от T , четко подчиняющаяся соотношению (3). При этом значения \bar{l} нелинейно изменяются в пределах от 35 при 100° до 220 Å при –120°, хотя можно ожидать [9], что в кристаллических областях, размеры которых превышают 60 Å, возможны значительные нарушения порядка из-за напряжений, имеющих место в цепях полимера.

Учитывая, что ПЭ в нашем случае обладал невысокой степенью кристалличности (48%), можно считать полученные нами значения $\bar{l} \approx 30$ –33 Å вполне приемлемыми с точки зрения результатов и рассуждений, приводимых в работе [9].

Значения средней длины свободного пробега в полиамидах (ПА) при низких температурах оказались примерно в 20 раз больше, чем при комнатных [10], где их величины не выходят за пределы межатомного расстояния в цепи главной валентности. При этом ПА с более короткими повторяющимися звеньями (таблица) соответствуют большие значения \bar{l} .

Можно предполагать, что по мере увеличения длины мономерного звена жесткость полимерных цепей возрастает, что способствует увеличению дефектности структуры, а это и должно приводить к уменьшению \bar{l} .

ПТФЭ характеризуется достаточно хорошей гибкостью цепей, что обусловливает высокую степень упорядоченности в их упаковке. Поэтому значение \bar{l} данного полимера в исследуемой области температур приближается к соответствующим величинам, характерным для ПЭ и коротко-звенных ПА.

Рассчитанные по уравнению (1) значения теплопроводности λ_a этих полимеров приводят к величинам, которые несколько отличаются от соответствующих данных λ_k , измеренных прямыми калориметрическими методами. Так, для ПЭ при температуре жидкого азота нами получено значение $\lambda_a=0,39$ Вт/м·К, тогда как прямые измерения, выполненные в работе [11], дают величину $\lambda_k=0,47$ Вт/м·К. Для ПТФЭ $\lambda_a=0,21$ Вт/м·К при той же температуре, а $\lambda_k=0,25$ Вт/м·К. Сопоставить значения $\lambda_a=0,44$ Вт/м·К со значениями λ_k для ПА не удалось из-за отсутствия литературных данных, относящихся к области низких температур. Однако при комнатной температуре величина $\lambda_a=0,29$ Вт/м·К, характерная для всех ПА, мало отличается от значений λ_k , указанных в работе [12].

Полученные результаты дают основание считать возможным использование результатов акустических измерений для оценки теплофизических характеристик линейных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А. В. Методы определения теплопроводности. М.: Энергия, 1973, с. 336.
2. Платунов Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Л.: Энергия, 1973, с. 141.
3. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 216.
4. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 280.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1963, с. 696.
6. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979, с. 286.
7. Голубь П. Д., Перепечко И. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 16, № 7, с. 1593.
8. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977, с. 271.
9. Gorini-Doglia S., Frischkorn H. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1973, B. 251, № 2, S. 163.
10. Олейников В. Н., Дущенко В. П., Ромуник В. В. Тепло- и массоперенос. Минск: Наука и техника, 1972, т. 9, ч. 2, с. 105.
11. Eierman K., Hellwege K. A., Knappe W. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1961, B. 174, № 2, S. 134.
12. Пивень А. Н., Гречаная Н. А., Чернобыльский И. И. Теплофизические свойства полимерных материалов. Киев: Вища школа, 1976, с. 180.

Барнаульский государственный
педагогический институт

Поступила в редакцию
8.IV.1983