

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО  
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

Фёклина Л. И., Дущенко В. П., Зеленев Ю. В.

Цель настоящей работы — изучение влияния металлических наполнителей в широком диапазоне значений концентрации на структуру, молекулярную подвижность и теплофизические свойства ПВДФ, а также композиций на его основе.

Исследовали ПВДФ, полученный химической полимеризацией в водной среде  $M_v=3 \cdot 10^5$ . В качестве наполнителей использовали мелкодисперсные частицы свинца Pb и ниобия Nb, размеры которых соответственно равны 50 и 6 мкм. Содержание наполнителей с изменяли от 0 до 60 вес.%. Условия прессования образцов для исследования были выбраны исходя из общепринятой технологии: скорость нагревания порошка 0,065 К/с, температура прессования 483 К, давление 20 МПа, скорость охлаждения при кристаллизации расплава 0,05 К/с.

Для исследования применяли дилатометрический метод, измерения удельной теплоемкости  $C_p$  и коэффициента теплопроводности  $\lambda$ , а также метод механической спектрометрии. Для идентификации структуры полимера и композиций на его основе использовали рентгенографический метод. Съемка выполнена на дифрактометре УРС-50 при комнатной температуре с использованием  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения, монохроматизированного Ni-фильтром. Плотность  $\rho$  наполненного ПВДФ определяли методом гидростатического взвешивания в области 200–300 К в этиловом спирте (предварительно охлажденном сухим льдом), а в интервале 300–500 К — в полиметилсилоxсановой жидкости. Для исключения дополнительной термообработки за время проведения опыта в интервале 300–500 К образцы разогревали в динамическом режиме со скоростью 0,025 К/с. При  $T > 300$  К для приближения к равновесным условиям скорость нагревания составляла всего 0,005 К/с. Относительная погрешность

Таблица 1

**Зависимость коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости наполненного ПВДФ от концентрации свинца и ниobia**

Свойства композиции	Вид наполнителя	вес. %	Коэффициенты полинома вида $y = \sum_{i=0}^6 a_i c^i$							Средняя погрешность аппроксимации, %
			$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	
$\lambda$ , Вт/м·К	Ниобий	0–60	0,241	0,197	-0,488	0,341	-0,127	0,148	0	$\pm 2,0$
	Свинец	0–50	0,244	-0,303	0,434	-0,237	0,558	-0,461	0	$\pm 3,0$
$C_p$ , кДж/кг·К	Ниобий	0–20	0,145	0,104	-0,145	0,243	-0,165	0,373	0	0
	Свинец	20–60	0,149	-0,176	0,210	-0,219	0	0	0	0
		0–15	0,133	0,641	-0,169	0,180	0,623	0	0	0
		15–60	0,151	0,403	-0,810	0,288	0,183	0,317	0,640	0

определенения  $\rho$  не превышала 0,1%. Измерения методом динамической механической спектрометрии выполнены на приборе язычкового типа в режиме вынужденных резонансных колебаний [1] в интервале 213–433 К и диапазоне частот 60–320 Гц. Относительная погрешность определения тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  5–10%. Измерения удельной теплоемкости наполненного ПВДФ выполнены динамическим методом теплового анализа [2]. Измерения коэффициента  $\lambda$  выполнены динамическим методом [3]. Средняя квадратичная погрешность измерений  $C_p$  1,5%,  $\lambda$  5% (при доверительной вероятности  $\sigma=0,9$ ), а неисключенная систематическая погрешность соответственно равна 1 и 2%. Экспериментальные результаты исследования зависимости теплофизических характеристик ПВДФ от концентрации наполнителей обработаны методом наименьших квадратов (табл. 1). Анализ полученных экспериментальных данных выполнен с использованием теории обобщенной проводимости.

Присутствие частиц наполнителя в расплаве ПВДФ при последующей кристаллизации (также как и для исходного полимера) приводит к обра-

зованию  $\alpha$ -модификации. Как видно из рис. 1, температура плавления  $T_{\text{пл}}$  и температурный интервал плавления  $\Delta T_{\text{пл}}$  наполненного ПВДФ сложным образом изменяются в зависимости как от концентрации наполнителя, так и от его природы, что в соответствии с существующими представлениями [4] следует связывать с изменением размеров кристаллитов

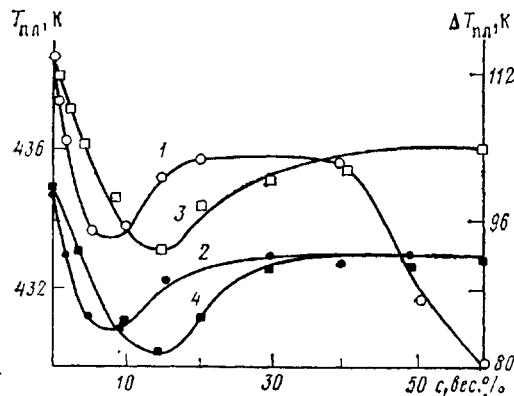


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  (1, 3) и  $\Delta T_{\text{пл}}$  (2, 4) полимера (матрицы) в композициях, содержащих свинец (1, 2) и ниобий (3, 4), от концентрации наполнителя

Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  в композициях, содержащих 5 (1) и 60 вес.% Pb (2); 3 (3) и 30 вес.% Nb (4), а также в ненаполненном ПВДФ (5)

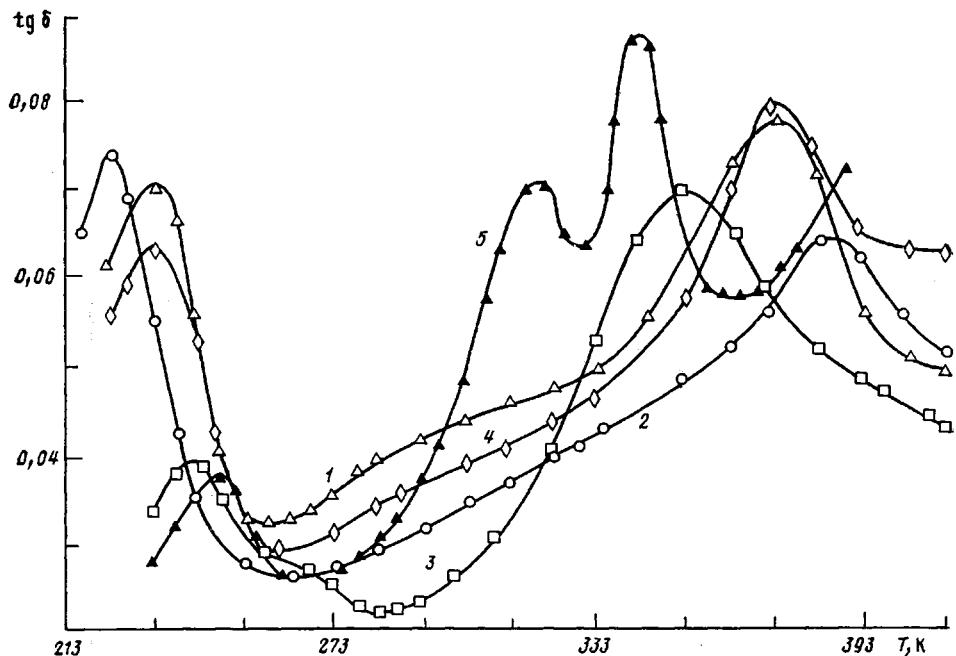


Рис. 2

и их монодисперсности. Наблюдается четкая корреляция между  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta T_{\text{пл}}$ , характеризующаяся совпадением положения минимумов на концентрационной шкале. Введение указанных наполнителей ( $c < 10$  вес.% Pb и  $c < 15$  вес.% Nb) приводит к образованию более мелкокристаллитной и менее дефектной структуры ПВДФ.

Исследования методом механической спектрометрии показали, что в наполненном ПВДФ имеет место смещение области стеклования в сторону низких температур (рис. 2), что свидетельствует об уменьшении затрат энергии на его проявление. Увеличение значения  $\text{tg } \delta$  механических потерь наполненного ПВДФ в области стеклования обусловлено ростом потерь на внутреннее трение при увеличении доли аморфных областей,

уменьшением размеров и степени совершенства кристаллических областей [5]. При  $T > 273$  К на зависимости  $\text{tg } \delta = \text{tg } \delta(T)$  наполненного ПВДФ наблюдается релаксационный переход, который по мере увеличения содержания наполнителей проявляется в области более высоких температур (рис. 2). При этом одновременно смещается в низкотемпературную область релаксационный переход, ответственный за стеклование, т. е. в результате введения наполнителей спектр молекулярной релаксации полимерной матрицы расширяется, она переходит в менее равновесное состояние.

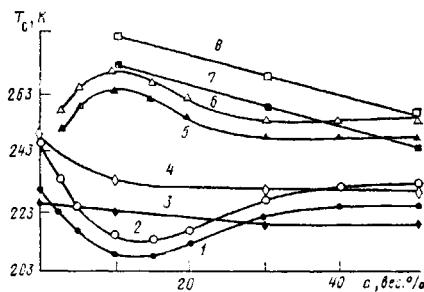


Рис. 3

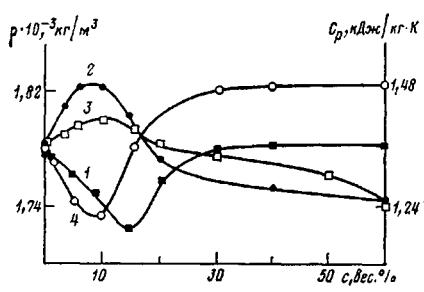


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационные зависимости  $T_c$  начала (1, 3, 5, 7) и конца (2, 4, 6, 8) интервала стеклования полимера (матрицы) в объеме (1–4) и в граничном слое (5–8) для композиций, содержащих свинец (1, 2, 5, 6) и ниобий (3, 4, 7, 8)

Рис. 4. Концентрационные зависимости плотности (1, 3) и удельной теплоемкости (2, 4) полимера (матрицы) в композициях, содержащих свинец (1, 2) или ниобий (3, 4)

Дилатометрические исследования наполненного ПВДФ (рис. 3) показали, что имеет место «расщепление» области стеклования на две. Причиной появления в присутствии наполнителей двух температур стеклования  $T_c$  является образование в полимерной матрице вокруг частиц наполнителя граничного слоя, свойства которого отличаются от свойств полимера в объеме [6]. Аморфные области граничного слоя имеют более высокую температуру  $T_c$ . Температурный интервал низкотемпературного стеклования в содержащих Pb композициях, ответственный за свойства полимера в объеме, значительно уже, чем интервал проявления сегментальной подвижности в ненаполненном ПВДФ и практически не зависит от концентрации наполнителя. Высокотемпературное стеклование присуще только наполненным полимерным композициям и соответствует проявлению подвижности макромолекул в граничном слое. Интервал температур, разделяющий область указанных проявлений процесса стеклования по мере увеличения содержания частиц, сужается, что обусловлено главным образом смещением в сторону низких температур области стеклования, связанной с граничным слоем. По мере роста концентрации наполнителя все большая часть макромолекул переходит в граничный слой.

В результате введения Nb ( $c < 15$  вес. %)  $T_c$  в объеме полимерного связующего смещается в сторону низких температур, а в граничном слое — более высоких. Ранее было отмечено, что в композициях, содержащих  $< 15$  вес. % Nb, образуется мелкокристаллитная и менее дефектная структура. Напряженность аморфных областей при этом уменьшается, что является одной из возможных причин понижения  $T_c$  в объеме полимера матрицы. Одновременное увеличение  $T_c$  граничного слоя обусловлено адсорбционным взаимодействием полимера с частицами наполнителя. По мере увеличения содержания Nb температурный интервал, разделяющий две области стеклования, сужается и при значениях  $c > 30$  вес. % Nb остается практически неизменным. Наряду с этим остаются неизменными

температурный интервал плавления и  $\Delta T_{\text{пл}}$  (рис. 1), а также  $T_c$  в гравийном слое и объеме полимерной матрицы, так как в этой области значений с структурные изменения в ПВДФ, по-видимому, достигают насыщения. Введение наполнителей приводит к уменьшению общего скачка удельного объема в области стеклования от  $0,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$  в ненаполненном до  $0,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$  в наполненном ПВДФ, что указывает на исключение части макромолекул полимера из процесса стеклования.

Структурные изменения полимерной матрицы в наполненном ПВДФ влияют на ее удельную теплоемкость (рис. 4). В результате образования

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения коэффициента теплопроводности наполненного ПВДФ

с вес. %	$\lambda_{\text{эфф}}, \text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ , рассчитанная по формулам				Эксперимен- тальные значе- ния, $\lambda$ , $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$	$\lambda_{\text{эфф}}, \text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ , рассчитанная по формулам				Эксперимен- тальные значе- ния, $\lambda$ , $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$
	Максвел- ла — Эй- кена	Оде- левского	Бруг- гмана	Дульнева		Максвел- ла — Эй- кена	Оде- левского	Бруг- гмана	Дульнева	
	ПВДФ + Pb					ПВДФ + Nb				
0	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220	0,220
1	0,221	0,221	0,221	0,221	0,200	0,221	0,221	0,221	0,221	0,225
3	0,223	0,223	0,224	0,233	0,170	0,225	0,224	0,225	0,224	0,220
5	0,225	0,225	0,226	0,225	0,160	0,227	0,227	0,227	0,227	0,230
10	0,231	0,231	0,232	0,232	0,170	0,235	0,235	0,236	0,236	0,250
20	0,246	0,246	0,248	0,250	0,200	0,254	0,254	0,256	0,236	0,250
30	0,265	0,265	0,268	0,275	0,240	0,279	0,279	0,284	0,298	0,315
40	0,292	0,292	0,301	0,316	0,315	0,311	0,311	0,324	0,354	0,340
50	0,340	0,340	0,363	0,401	0,380	0,356	0,356	0,385	0,441	0,425
60	0,399	0,399	0,451	0,516	—	0,421	0,421	0,485	0,579	0,600

менее плотной упаковки макромолекул ( $c < 10$  вес. % Pb) удельная теплоемкость полимерной матрицы увеличивается. Образование мелкокристаллической и менее дефектной структуры полимерной матрицы в образцах, содержащих  $< 15$  вес. % Nb, является причиной уменьшения значений удельной теплоемкости  $C_p$  полимерного связующего.

Расчет эффективной теплопроводности  $\lambda_{\text{эфф}}$  наполненного ПВДФ (табл. 2) с использованием теории обобщенной проводимости [7] показал, что формулы Максвелла — Эйкена и Одевлевского (для матричных систем) дают близкие значения  $\lambda_{\text{эфф}}$ , что объясняется применимостью обеих формул лишь в области сравнительно невысоких значений объемного содержания наполнителя. Так как теплопроводность используемых наполнителей ( $\lambda_{\text{Pb}} = 35,1 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ;  $\lambda_{\text{Nb}} = 47,6 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ) значительно больше, чем теплопроводность полимера матрицы ( $\lambda_{\text{ПВДФ}} = 0,22 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ), для расчета  $\lambda_{\text{эфф}}$  более правомерно было бы применение формулы Бруггмана. Однако в рассматриваемой нами области концентраций наполнителей расходжение значений  $\lambda_{\text{эфф}}$ , полученных по формулам Бруггмана и Одевлевского, не превышает  $\pm 7\%$ , т. е. находится в интервале погрешности экспериментального определения коэффициента  $\lambda$  компонент гетерогенной системы. Наиболее близкие к результатам эксперимента значения  $\lambda_{\text{эфф}}$ , среди всех используемых нами расчетных формул, дает формула Дульнева.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Зеленев Ю. В., Бартенев Г. М., Демишиев Г. К. Завод. лаб., 1963, т. 29, № 7, с. 868.
- Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Пласт. массы, 1965, № 7, с. 57.
- Платунов Е. С. Изв. вузов. Приборостроение, 1961, т. 4, № 4, с. 90.
- Кулешов И. В., Ремизова А. А., Мартынов М. А. В кн.: Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений. Киев: Наук. думка, 1976, с. 107.

5. Бойер Р. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. 364 с.
6. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 303 с.
7. Дульчинев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.

Сумський філіал Харківського політехнічного інститута ім. В. І. Леніна

Поступила в редакцию  
8.IV.1985.

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косыгина

УДК 541.64:547 (538.141+796)

## РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТETРАЗОЛА CO СТИРОЛОМ

Круглова В. А., Анненков В. В., Бузилова С. Р.

Среди ненасыщенных соединений с пятичленными азотсодержащими гетероциклическими заместителями винилтетразолы наименее изучены в радикальной полимеризации и сополимеризации [1–4]. Известны примеры получения сополимеров 5-винилтетразола (ВТ) со стиролом и винилацетатом с помощью полимераналогичных реакций [5], однако в литературе отсутствуют какие-либо сведения о реакционной способности ВТ в реакциях сополимеризации.

В продолжение исследований по синтезу полимеров на основе винилтетразолов [6, 7] в настоящей работе проведено изучение радикальной сополимеризации ВТ со стиролом и некоторых свойств сополимеров.

ВТ (т. пл. 127°), синтезированный по методике [8], очищали перекристаллизацией из хлороформа; стирол и растворители – стандартными методами. Сополимеризацию осуществляли ампульным методом в атмосфере инертного газа в присут-

Таблица I

Сополимеризация ВТ ( $M_1$ ) со стиролом  
(ДМФА, [ДАК]=0,2% от суммы мономеров, 60°)

Состав исходной смеси, мол. доли		Продолжительность, ч	Выход, %	Содержание звеньев ВТ в сополимере, мол. доли		[η], дл/г
$M_1$	$M_2$			найдено	вычислено	
0,10	0,90	9	18,7	0,239	0,230	–
0,40	0,60	9	45,9	0,360	0,359	0,19
0,49	0,51	9	61,4	0,446	0,440	0,28
0,59	0,41	7	40,6	0,504	0,503	0,47
0,69	0,31	9	86,1	0,533	0,540	0,99
0,89	0,11	2	40,7	0,706	0,713	3,84
0,95	0,05	2	92,1	0,940	0,945	4,80

ствии ДАК в количестве 0,2% от суммарной массы мономеров при 60° в среде ДМФА при соотношении мономеры: растворитель = 1:2. Полимеры выделяли и очищали переосаждением в эфир из раствора в ДМФА. Состав сополимеров определяли по результатам потенциометрического титрования растворов сополимеров в водно-этанольной (4:1) смеси 0,1 м. раствором NaOH на pH-метре pH-340. Вязкости сополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре типа Уббелоде при 20°. При турбидиметрическом титровании 0,07%-ных растворов сополимеров в ДМФА в качестве осадителя использовали 0,1 м. HCl. Оптическую плотность растворов изменили на приборе ФЭК-56М-У42.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  винилтетразолов получены на спектрометре XL-100/12 (100 и 25,2 МГц) при 25° в виде чистых жидкостей или растворов в  $\text{DMSO-d}_6$  с добавкой 5 об.% тетраметилсилана. ИК-спектры сополимеров сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле.