

УДК 541(64+49):547.458.82.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 1993 г. Г. И. Мухамедов, М. М. Хафизов, А. М. Ахмедов, А. Э. Алиев

Ташкентский институт инженеров ирригации и механизации сельского хозяйства
700000 Ташкент, ул. Кары-Ниязова, 39

Поступила в редакцию 23.07.92 г.

Приведены результаты измерения температурной зависимости теплопроводности тонких пленок интерполимерных комплексов карбоксиметилцеллюзы с азотсодержащими полимерами в диапазоне 300 - 500 К импульсным зондовым методом. Обнаруженные аномалии температурной зависимости теплопроводности в области 350 - 400 К связаны с изменением конформации глюкозидных колец.

Одним из наиболее перспективных материалов в качестве структурообразователей различных дисперсий являются интерполимерные комплексы (ИПК) карбоксиметилцеллюзы (КМЦ) с мочевиноформальдегидными олигомерами [1], а также с ионогенными полимерами на основе полиметиленаминогуанидина (ПМАГ) и полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) [2]. Продолжая исследования, начатые в работе [1], представляло интерес выяснить влияние комплексообразования на теплофизические свойства пленок ИПК, и прежде всего на теплопроводность.

В настоящей работе изучена температурная зависимость теплопроводности тонких пленок (толщиной ~0.3 мм) КМЦ и интерполимерных комплексов КМЦ-ПМАГ и КМЦ-ПГМГ. Традиционные методы изучения теплофизических свойств материалов непригодны для изучения теплопроводности тонких пленок, так как предъявляют определенные требования к толщине и размеру образца, к тому же релаксационные процессы в полимерах существенно влияют на их теплофизические свойства. В связи с этим целесообразно исследовать закономерности распространения и поглощения тепла, связанные с динамикой макромолекул, методом кратковременного периодического нагрева с использованием малоинерционного зонда [3]. Использование такой методики тем более уместно, что получаемые в этом случае значения теплопроводности свободны от релаксационного вклада и представляют собой чисто молекулярную теплопроводность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сущность используемого метода заключается в следующем: тонкий вольфрамовый провод (10 мкм), применяемый в качестве зонда, приводится в тепловой контакт с исследуемым образцом и

нагревается короткими (0.1 – 1 с) импульсами тока. Зонд одновременно является измерителем динамически изменяющейся температуры. По изменению сопротивления зонда определяется его температура (зависящая от результатов теплообмена с исследуемым образцом), зная которую можно получить информацию о теплопроводности [3]. С целью повышения точности и скорости измерений установка автоматизирована с помощью ЭВМ.

Образцы для исследований имели форму пластин (10×10×0.3 мм). Датчик теплопроводности (зонд) закреплялся между двумя прижатыми друг к другу идентичными пластинами исследуемого образца. Длина датчика соответствовала размеру образца (10 ± 0.05 мм), концы закреплялись к медным электродам припоеем ПОС-60 и завальцовывались. При этом погрешность измерения теплопроводности не превышала 3%, температуры 0.1 К.

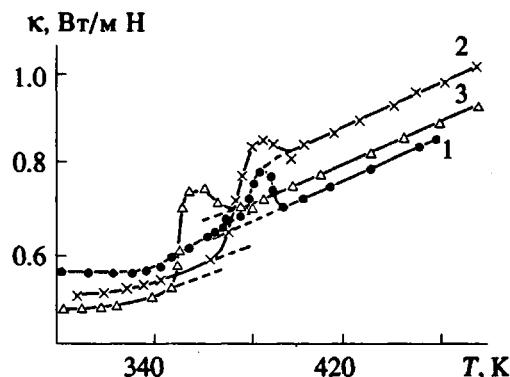


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ тонких пленок КМЦ (1) и комплексов КМЦ-ПГМГ (2) и КМЦ-ПМАГ (3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплопроводности трех образцов: исходного КМЦ со степенью замещения 70 и степенью полимеризации 450, интерполимерного комплекса КМЦ-ПГМГ¹ и интерполимерного комплекса КМЦ-ПМАГ².

Можно отметить следующие особенности поведения теплопроводности κ в зависимости от температуры: в диапазоне 300 - 500 К с ростом температуры $\kappa(T)$ имеет погодий подъем, связанный с преимущественным вкладом в теплоемкость продольной акустической ветви колебаний, в области 350 - 400 К наблюдаются λ -образные пики, далее с увеличением температуры теплопроводность линейно возрастает. Эти кривые хорошо воспроизводились как при повышении температуры, так и при обратном сканировании.

Область λ -образного поведения κ , по-видимому, можно связать с изменением конформации глюкозидных колец, имеющим место в различных эфирах целлюлозы при 330 - 340 К [6, 7]. При образовании интерполимерных комплексов КМЦ-ПМАГ, КМЦ-ПГМГ происходит взаимодействие карбоксилатационной группы КМЦ и аминогруппы ПМАГ, ПГМГ, вследствие чего возникают интерполиэлектролитные солевые связи [2]. Следует отметить, что величина скачка (обозначенного на рис. 1 штриховыми линиями) в комплексах КМЦ-ПГМГ, КМЦ-ПМАГ характеризует рост энергии интерполимерных связей. С скачком в самом КМЦ отсутствует. Ширина аномального пика определяет спектр колебаний макромолекул, который зависит от сложности его структуры. Смещение аномалии в область низких температур (350 - 400 К) может быть следствием меньшей степени полимеризации поликатиона ПМАГ, а с повышением степени полимеризации поликатиона в ИПК наблюдается рост κ (область 400 - 500 К), что хорошо согласуется с полуэмпирической моделью Айермана [8], согласно которой

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_\infty} + \frac{A}{M}$$

Здесь κ_∞ – теплопроводность полимера с бесконечно большой молекулярной массой M , A – константа.

В то же время наличие интерполимерных связей создает дополнительное тепловое сопро-

¹ Использовали образцы ПГМГ со степенью полимеризации ~400, полученные путем термической конденсации диаминов с гидрохлоридом гуанидина [4] и любезно предоставленные П.А. Гембицким (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук).

² Поликатион ПМАГ был получен путем конденсации аминогуанидина с формальдегидом [5] со степенью полимеризации 20 и представлен Х.Т.Шариповым (Институт химии Академии наук Узбекистана).

тивление вдоль цепи. Разброс κ для представленных комплексов не превышает 15%.

Рост теплопроводности в диапазоне 300 - 500 К характерен для большинства аморфных полимеров и в конечном счете сводится к температурной зависимости теплоемкости $C_V(T)$, так как в полимерах длина свободного пробега фононов \bar{l} сравнима с длиной макромолекулы и не изменяется с температурой, а средняя скорость распространения фононов \bar{v} слабо зависит от температуры [9]. Следовательно, исходя из основной кинетической формулы

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho C_V \bar{v} \bar{l}$$

Здесь $\kappa(T) \sim C_V(T)$. Последняя изменяется по линейному закону [9].

$$C_V = 1.5R\pi^2(T / \theta_1)$$

в широком диапазоне температур $\theta_3 \ll T \ll \theta_1$, где θ_1 и θ_3 – соответствующие характеристические температуры скелетных колебаний макромолекулы (одномерный континуум) и трехмерного континуума. Для более точной количественно интерпретации $\kappa(T)$ необходимо знать температурное поведение $C_V(T)$ и модулей упругости, которые в настоящее время исследуются авторами и будут представлены в следующих публикациях.

Авторы выражают благодарность А.Б. Зезину за полезные советы, замечания и поддержку при написании данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухамедов Г.И., Хафизов М.М., Хасанханова М.Н., Исакдаров С.И., Зезин А.Б. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 2. С. 386.
2. Мухамедов Г.И., Ахмедов А.М., Хафизов М.М., Хасанханова М.Н. Исакдаров С.И. // Докл. АН УзССР. 1990. № 11. С. 44.
3. Абдулхаликова Н.Р., Алиев А.Э. // Узб. физ. журн. 1991. № 4. С. 50.
4. Гембицкий П.А., Бокма Л.Ф., Болденков Г.Ф., Мурмыло С.И., Жук Д.С. // Хим. пром-сть. 1984. № 2. С. 82.
5. Худояров А.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1989.
6. Suthar I.N., Patel W.I., Patel K.C., Patel R. // Amorphous Mater Pros. Symp. Bombay, 1983. S. 349.
7. Рыскина И.И., Вакуленко Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 306.
8. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
9. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.

Heat Conductivity of Interpolymer Complexes of Carboxymethylcellulose with Nitrogen-Containing Polymers

G. I. Mukhamedov, M. M. Khafizov, A. M. Akhmedov, and A. E. Aliev

Institute of Irrigation and Agricultural Engineering, Ul. Kary-Niyazova 39, Tashkent, 700000 Uzbekistan

Abstract – The temperature dependence of heat conductivity in thin films of interpolymer complexes of carboxymethylcellulose with nitrogen-containing polymers was studied by the pulsed probe technique in the temperature range from 30 to 500 K. Anomalies in the temperature variation of heat conductivity were observed in the 350 - 400 K region, which are related to a change in the conformation of glucoside rings.