

# ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕПЛОТЕХНИКА

---

21

1972



$$T_{xx} - T_{zz} = -\frac{N_A c f D_r}{Ma} \cdot \frac{8}{21} \cdot \frac{(R-P)^4}{(R+P)^3} \cdot \frac{\alpha^4}{(\alpha^2+36)(\alpha^2+100)}, \quad (14)$$

$$T_{yy} - T_{zz} = \frac{N_A c f D_r}{Ma} \left( \frac{R-P}{R+P} \right)^2 \frac{2\alpha^2}{7(\alpha^2+36)} \left[ \frac{21}{5} (R+P) + \frac{4}{3} \cdot \frac{(R-P)^2}{(R+P)} \cdot \frac{\alpha^2}{(\alpha^2+100)} \right], \quad (15)$$

$$\mu_a^1 = \mu_0 + \frac{N_A c}{M} \cdot \frac{f}{\alpha(R+P)} \left\{ \frac{2R^2+7P^2+21RP}{30} + \frac{18(R-P)^2}{5(\alpha^2+36)} + \frac{(R-P)^3}{14(R+P)} \cdot \frac{\alpha^2}{(\alpha^2+36)} \left[ \frac{3R+7P}{25} - \frac{(R-P)}{3} \cdot \frac{(\alpha^2-60)}{(\alpha^2+100)} \right] \right\}, \quad (16)$$

где  $\alpha = \frac{K}{D}$ .

Из системы (14)–(16) следует, что рассматриваемые среды проявляют неньютоновские свойства — эффект нормальных напряжений и зависимость эффективной сдвиговой вязкости среды от скорости сдвига  $K$ . Используя (13), аналогично можно исследовать реологическое поведение рассматриваемых сред в любых течениях как с постоянными, так и с переменными градиентами скорости течения (течение одноосного растяжения, чистый сдвиг, течение в плоском канале и др.).

Рассмотренная гидродинамическая модель макромолекул — полностью протекаемое недеформируемое «жемчужное ожерелье» — пригодна для описания реальных свойств цепных макромолекул лишь при достаточно малых градиентах скорости течения разбавленных растворов, когда статистические размеры макромолекул не зависят от градиентов скорости и интенсивности броуновского движения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Покровский В. Н. — Коллоидный журнал, 1967, 29, 4.
2. Таран Е. Ю. — Канд. дисс. КГУ, К., 1970.
3. Таран Е. Ю. — ИФЖ, 1971.
4. Шмаков Ю. И., Таран Е. Ю. — ИФЖ, 1970, 28, 6.
5. Ericksen J. L. — Koll. Z., 1960, 173, 2.
6. Jeffrey G. B. — Proc. Roy. Soc., 1922, A102, A715.
7. Kirkwood J. G., Auer P. L. — J. Chem. Phys., 1951, 19, 3.
8. Kirkwood J. G., Plock R. J. — J. Chem. Phys., 1956, 24, 4.
9. Peterlin A. — Z. Physik, 1938, 111, 3–4.
10. Saito N. — J. Phys. Soc. Japan, 1949, 4, 1, 85.
11. Saito N. — J. Phys. Soc. Japan, 1951, 6, 5, 302.

### ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Ю. Н. Краснобокий, В. П. Дущенко, В. Е. Дугинов,  
В. М. Барановский, М. С. Кручкова, В. Н. Смола

(Киевский педагогический институт)

Теплофизические свойства полимерных материалов в значительной степени предопределяют применимость их в народном хозяйстве. Однако теплофизические характеристики высокомолекулярных соединений изучены мало, особенно в случае многокомпонентных систем, которые часто применяются на практике.

Проведенные ранее исследования показали, что порошки металлов позволяют в широких пределах варьировать теплофизические свойства

эпоксидных смол (ЭС) [2]. Представлялось интересным исследовать влияние на эти свойства дисперсных минеральных наполнителей.

По методикам [1, 2, 5] определяли теплофизические характеристики ЭС ЭД-5, отвержденной 10 вес. ч. полиэтиленполиаминов (ПЭПА) на 100 вес. ч. смолы. Пластифицировались композиции дибutilфталатом (ДБФ) и полисульфидным каучуком-тиоколом НВВ-1. В качестве наполнителей использовали прокаленные при 473° К каолин Просьяновского месторождения, тальк, молотую слюду мусковит.

На рис. 1 представлены характерные кривые температурных зависимостей удельной теплоемкости ( $C_p$ ) ЭС ЭД-5, содержащей различные

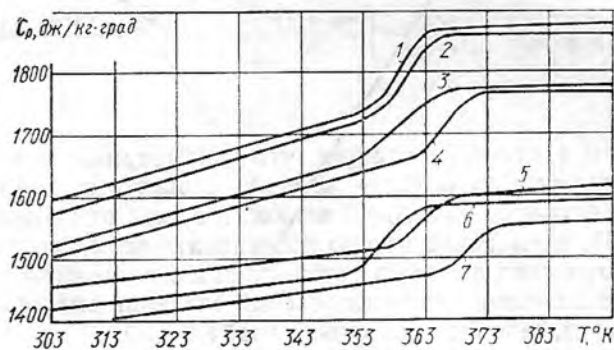


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости смолы ЭД-5 (1), наполненной каолином: 2 — 2,2; 5 — 8,5; тальком: 3 — 4,4; 6 — 18,8; слюдой: 4 — 4,3; 7 — 18,1 об. %.

наполнители. Характер зависимостей  $C_p(T)$  для промежуточных композиций и соответствующие кривые располагаются между крайними.

Как следует из приведенных данных,  $C_p$  композиций возрастает с увеличением температуры, а с ростом концентрации всех наполнителей уменьшается по абсолютной величине. В области температурного интервала расстекловывания ( $\Delta T_c$ ) наблюдается скачок удельной теплоемкости ( $\Delta C_p$ ).

Увеличение  $C_p$  при повышении температуры в стеклообразном состоянии связано с общим возрастанием подвижности цепей ЭС при нагревании. В высокоэластическом состоянии увеличения  $C_p$  практически не наблюдается. Это можно объяснить тем, что в высокоэластическом состоянии кинетические единицы цепей находятся в таком свободном состоянии, что при повышении подвижности тепловая энергия уже не поглощается.

Уменьшение  $C_p$  при повышении концентрации наполнителя связано с ограничением подвижности структурных элементов смолы и обеднением их конформационного набора под действием твердой поверхности наполнителя [4], с увеличением вклада в общую теплоемкость системы, меньшей по сравнению с  $C_p$  полимера теплоемкости наполнителя.

Скачок теплоемкости  $\Delta C_p$  отражает энергетическое отличие двух состояний полимера: стеклообразного и высокоэластического.

Исследование наполненных систем показывает, что величина и температурный интервал  $\Delta C_p$  в значительной мере зависят от природы и количества введенных наполнителей (см. рис. 1).

Известно, что переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние является кооперативным процессом [3], и поэтому величина  $\Delta C_p$  зависит от числа макромолекул или их сегментов, принимающих участие в этом переходе.

В работах П. И. Зубова с сотрудниками [6] и проделанных нами электронно-микроскопических исследованиях [7] показано, что взаимо-

действие активных наполнителей с ЭС приводит к образованию вокруг частиц наполнителя упорядоченных вторичных надмолекулярных образований, которые прочно связаны с поверхностью наполнителя. С увеличением концентрации наполнителя число связанных твердой поверхностью надмолекулярных структурных образований возрастает и исключается из процесса расстекловывания. На зависимостях  $C_p(T)$  это

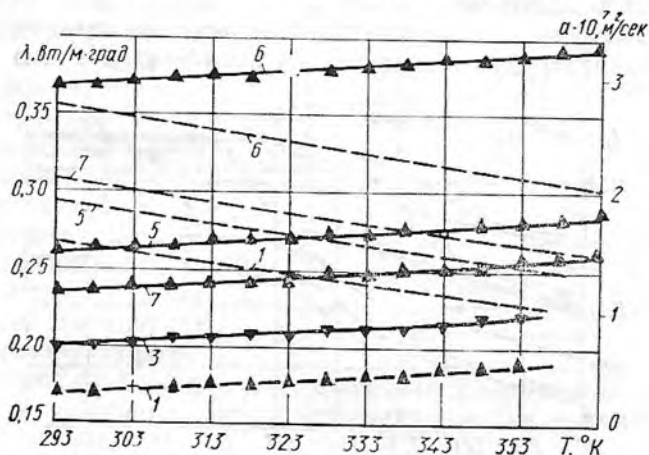


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов  $\lambda$  (сплошные линии) и  $a$  (штриховые линии) композиций на основе смолы ЭД-5 (обозначения те же, что и на рис. 1).

выражается в уменьшении величины  $\Delta C_p$ . Из изложенного вытекает, что такое изменение величины  $\Delta C_p$  в значительной мере будет зависеть от активности наполнителя.

Из рис. 1 видно, что  $\Delta C_p$  в композициях с просьяновским каолином и слюдой уменьшается по мере увеличения концентрации наполнителя, а в системах с тальком не меняется.

Эти данные подтверждаются и изменением  $T_c$  исследуемых наполненных композиций.

Исследования влияния наполнителей на релаксационные свойства аморфных полимеров убедительно показали [4], что с повышением содержания наполнителя величина  $T_c$  закономерно возрастает. Это свидетельствует о значительной ограниченности подвижностей цепей, что эквивалентно снижению их кинетической гибкости в результате взаимодействия с поверхностью наполнителя.

Величина  $T_c$ , определенная как среднее значение температурного интервала скачка теплоемкости композиций с каолином и слюдой, сдвигается в сторону более высоких значений, особенно для слюды, что согласуется с проведенными нами термомеханическими исследованиями этих композиций. Тальк, даже при больших его концентрациях, практически не изменяет  $T_c$ .

В работе [8] было показано, что  $T_c$  не изменяется при введении в эпоксидные и винилацетатные смолы инертных наполнителей. Полученные нами данные позволяют отнести каолин и слюду к активным наполнителям ЭД-5, а тальк — к инертным. Такое поведение талька в наполненных системах ЭС объясняется плохим взаимодействием этого наполнителя с полимером. Причиной плохого взаимодействия ЭС и талька может быть «жирная» поверхность и плохое смачивание ее ЭС.

На рис. 2 приведены температурные зависимости теплопроводности  $\lambda(T)$  и температуропроводности  $a(T)$  исследуемых композиций. Как видно из рисунка, теплопроводность всех систем с увеличением температуры возрастает.



Теплопроводность полимерных гетерогенных систем зависит от теплопроводности соответственно полимерной матрицы и наполнителя, а также контактного термического сопротивления, создаваемого тепловому потоку границей раздела полимер — твердая поверхность.

Влияние названных факторов на теплофизические свойства смолы можно в некоторой степени оценить, исследуя наполненные и пластифицированные композиции.

Из рис. 2 следует, что небольшие количества наполнителя мало влияют как на характер, так и на величину коэффициента  $\lambda$ . В этом случае

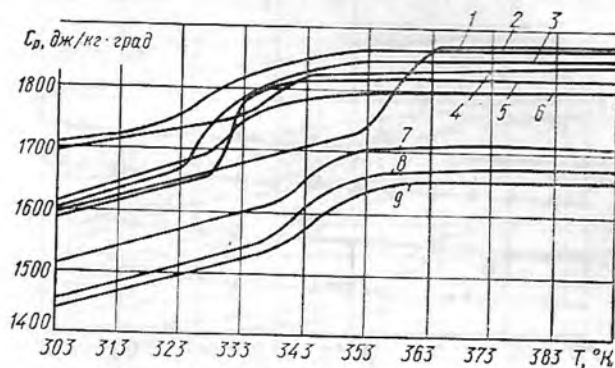


Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости композиций на основе смолы ЭД-5:

4, 7, 8, 9 — 16,4 об. % НВБ-1; 2, 3, 5, 6 — 14,6 об. % ДБФ; 2, 8 — 8,5 об. % талька; 6, 9 — 8,5 об. % каолина; 5, 7 — 8,1 об. % слюды.

передача тепла осуществляется в основном полимерной матрицей. Увеличение концентрации наполнителей должно приводить к возрастанию  $\lambda$  систем вследствие значительно большей теплопроводности наполнителей по сравнению с теплопроводностью смолы. Однако теплопроводность наполнителя сказывается относительно мало. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации наполнителей возрастает объем полимера в пограничном слое твердой фазы вследствие взаимодействия его с поверхностью [4], а также изменяется структура этого пограничного слоя. Это приводит к непрерывному изменению контактного термического сопротивления и обеднению конформационного набора структурных элементов, что и приводит к относительно меньшему возрастанию коэффициента  $\lambda$ . Влияние этих факторов, в зависимости от их соотношения, в значительной мере предопределяет теплопроводность наполненных систем.

Изменять подвижность структурных элементов и изучать таким образом ее влияние на теплофизические свойства ЭС можно введением в композиции пластификаторов различной природы.

Из рис. 3 видно, что введение ДБФ и тиокола в наполненные композиции приводит к резкому снижению их температур стеклования и повышению значений  $C_p$ , что может быть связано с увеличением подвижности структурных элементов ЭС. Однако введение НВБ-1 дает снижение  $T_c$  меньшее, чем при введении ДБФ. Это находится в полном соответствии с тем, что тиокол является структурным пластификатором ЭС, а ДБФ — внешним.

Действие пластификаторов в наполненных системах более эффективно в присутствии инертных наполнителей, чем активных (см. рис. 3). Несоответствие между изложенным и расположением кривых 7, 8, 9 заключается в следующем. При введении тиокола в ЭС, получающееся эпоксиполисульфидное связующее менее полярно вследствие уменьшения числа эпокси групп в результате их реакции с меркаптановыми группами тиокола. Это приводит к росту гиб-

ности цепей и улучшению условий смачивания наполнителей. Поэтому большое количество полимера переходит в поверхностный слой. Поскольку дисперсность талька и каолина выше дисперсности слюды, то, очевидно, что большее количество кинетических единиц будет находиться в заторможенном состоянии и  $C_p$  таких систем может быть меньше  $C_p$  систем со слюдой при одинаковом объеме содержания наполнителей.

Теплопроводность пластифицированных композиций также несколько увеличивается (рис. 4). Это, по-видимому, объясняется повышением гомогенности систем, уменьшением контактного термического сопротивления на границе раздела фаз и расширением конформационного набора структурных элементов ЭС, что и улучшает условия теплопереноса.

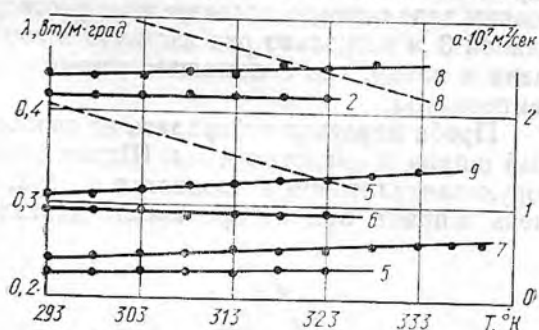


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициентов  $\lambda$  (сплошные линии) и  $\alpha$  (штриховые линии) композиций на основе смолы ЭД-5 (обозначения те же, что и на рис. 3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю. К., Барский Ю. П.—Пластмассы, 1965, 7.
2. Дущенко В. П., Барановский В. М., Усков И. А.—В кн.: Полимеры в машиностроении, V. Изд-во Львовского госуниверситета, Львов, 1968.
3. Кобенко П. П. Аморфные вещества. Изд-во АН СССР, М., 1952.
4. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. «Наукова думка», К., 1967.
5. Платунов Е. С.—Изв. вузов. Приборостроение, 1961, 1.
6. Сухарева Л. А., Воронков В. А., Зубов П. И.—Высокомолекулярные соединения, 1969, 2.
7. Усков И. А., Тарасенко Ю. Г., Нижник В. В.—Механика полимеров, 1967, 6, 1059.
8. Kwei T. K., Kumins C. A.—Appl. Polymer Sci., 1964, 8.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ ПАРА РАСТВОРА ВОДА — БУТАНОЛ — ПЕНИЦИЛЛИН

В. Н. Мудриков, Т. Б. Кигель, Э. С. Долинская  
(Институт технической теплофизики АН УССР)

Для измерения парциальных давлений пара раствора вода — норм, бутиловый спирт (бутанол) — пенициллин в азотной среде применялся метод «струи инертного газа» [5] с использованием газовой хроматографии для анализа состава паров.

Применяемая методика отличается от предыдущих следующими особенностями:

- 1) предельно малый расход газа, что способствует более полному насыщению газового потока парами раствора, уменьшению количества испарившейся жидкости, а значит, и уменьшению фракционирования сложного раствора за время эксперимента;
- 2) отбор пробы без нарушения скорости потока парагаза над жидкостью. Проба парагаза отбиралась в шприц, поршень которого двигался принудительно с необходимой для этого скоростью;
- 3) перегрев стенок шприца до температуры кипения кипящего выше компонента раствора для полного исключения адсорбции паров стенками шприца.