С-51

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. А.М.ГОРЬКОГО

На правах рукописи

СМОЛА Владимир Никитович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА

01.04.15 – Молекулярная физика

Диссертация написана на русском языке

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев – 1974

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова
100313849

Работа выполнена в отраслевой лаборатории теплофизики дисперсных и полимерных материалов кафедры физики Киевского государственного педагогического института им А.М. Горького

Научный руководитель - кандидат физико-математических наук, доцент В.П.ДУЩЕНКО

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор И.А.УСКОВ

Кандидат физико-математических наук, доцент Б.С.КОЛУПАЕВ

Ведущее предприятие - Киевский технологический институт легкой промышленности /кафедра физики/

Автореферат разослан "____" _____ 197__г.

Защита состоится "____" _____ 197__г. в 14 час. на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А.М.Горького, ауд.448 /252030, Киев,30, ул. Пирогова, 9/ .

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
КАНДИДАТ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК,
ДОЦЕНТ И.И.ТЫЧИНА

Введение

Развитие теории теплопереноса в полимерах и установление зависимостей их теплофизических свойств /ТФС/ от различных факторов является важной задачей физики полимеров. Знание закономерностей теплопереноса, связанных со строением и структурой полимеров, необходимо для разработки рекомендаций по созданию полимерных материалов с заданными свойствами.

Значительный интерес представляют исследования свойств частично кристаллических полимеров. Это обусловлено тем, что свойства таких материалов в значительной степени определяются характером надмолекулярного порядка в полимерных системах, в частности, изменениями кристаллической структуры.

Одним из путей регулирования кристалличности полимера, а значит и его теплофизических свойств, может быть изменение условий кристаллизации. К факторам, изменяющим процесс кристаллизации, следует отнести молекулярный вес /МВ/, молекулярно-весовое распределение /МВР/, степень сшивки /СШ/, наполнители и т.п.

Несмотря на то, что в настоящее время некоторые изменения структуры частично кристаллических полимеров под воздействием указанных факторов подверглись детальному исследованию, систематического изучения происходящих при этом изменений теплофизических свойств и молекулярной подвижности не производилось.

В связи с этим в данной работе была поставлена следующая задача:

- на примере полиэтилена высокой плотности /ПЭВП/, используя различные современные физические и физико-химические методы исследования структуры полимеров /рентгенографический, оптико- и электронно-микроскопический, молекулярной спектроскопии, калориметрический, акустический, дилатометрический и др./, изучить и объяснить влияние таких факторов, определяющих процесс кристаллизации как величина среднего МВ, ширина МВР, СВ и добавки структурно-активных наполнителей, на теплофизические свойства и молекулярную подвижность частично кристаллических полимеров.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, изложена на 118 страницах машинописного текста, иллюстрирована 62 рисунками и 11 таблицами. Перечень использованной литературы состоит из 158 названий.

В первой главе кратко изложены некоторые основные современные представления о процессах теплопереноса в низкомолекулярных твердых телах. Дан анализ возможных механизмов рассеяния фононов как для кристаллических, так и для аморфных диэлектриков. Проведен обзор существующих теорий, описывающих физическую структуру частично кристаллических полимеров, в целом, и способов изменения этой структуры.

Анализ опубликованных работ по исследованию ТФС полимеров позволяет сделать вывод о том, что в литературе практически отсутствуют сведения о взаимосвязи между изменениями ТФС и изменениями кристаллической структуры, происходящими под

воздействием таких факторов как ММ, ММР, СШ и наполнители. Интерпретация же некоторых имеющихся в литературе экспериментальных данных о ТФС осуществлена, как правило, без учета изменений кристаллической структуры. В конце главы приведены имеющиеся в литературе сведения относительно изменений подвижности макромолекул полимеров под воздействием указанных факторов.

Во <u>второй главе</u> проведено описание обьектов и методов исследования. Дано обоснование выбора обьектов исследования, приведены их основные физико-химические характеристики, аргументирована целесообразность использования данных методов исследования.

В качестве полимерных обьектов исследования взят ПЭНП с небольшой шириной ММР /$B_0 = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 2{,}5$/ и средневесовым молекулярным весом $\bar{M}_w$, равным 10000, 24500, 42000, 52000, 62000, 67000, 76000, 99000 и 106000. Выбор такого интервала ММ обусловлен тем, что, как оказалось, именно в нем свойства ПЭНП существенно зависят от $\bar{M}_w$. ПЭНП в виде белого высокодисперсного порошка с частицами сферической формы был изготовлен на экспериментальном заводе НПО "Пластполимер".

Исследование влияния степени сшивки на свойства ПЭНП проводилось на образцах, порошки которых были получены методом фотохимического сшивания на основе ПЭНП с $\bar{M}_w$=42000. Степень сшивки оценивалась по содержанию нерастворившейся части полимера - гель-фракции g, величина которой была равна 6, 15, 22 и 32%.

Образцы для исследований зависимости ТФС от ширины ММР готовились смешением порошков с узким ММР.

Выбор линейного полиэтилена в качестве обьекта исследова-

ния обусловлен, во-первых, тем, что его изучение представляет собой большой теоретический и практический интерес. С одной стороны, ПЭНП является типичным представителем частично кристаллических полимеров и может быть объектом, закономерности для которого могут быть применены, в определенной мере, и к другим полимерам. В частности, он может быть основой для создания строгих модельных представлений о процессах теплопереноса в высокомолекулярных соединениях. Кроме того, несмотря на относительную простоту химического строения, ПЭНП обладает богатым набором физических структур. С другой стороны, он находит все более широкое применение в народном хозяйстве страны, доля его в общем объеме производимых полимерных материалов непрерывно возрастает.

Во-вторых, физико-механические и некоторые другие свойства ПЭНП достаточно хорошо изучены, что позволяет проводить сравнение результатов теплофизических измерений с результатами других исследований.

Поскольку одной из трудностей при проведении исследований зависимости свойств полимеров от ММ и ММР является определение величины среднего ММ, нами предложена новая экспресс-методика оценки молекулярного веса, близкого по своему значению к $\bar{M}_w$, из исследований свойств расплава полиолефинов по формуле Керри:

$$\bar{M} = \frac{20}{3} \cdot \frac{\rho RT}{\tau_к} \quad , /I/$$

где ρ - плотность полимера, R - газовая постоянная, Т - температура, $\tau_к$ - критическое напряжение сдвига расплава при продавливании его через капилляр известных размеров.

Характеристикой ММР, какуже отмечалось, была взята его ши-

ринг, которая оценивалась по отношению средневесового молекулярного веса $\bar{M}_w$ к среднечисловому $\bar{M}_n$.

Основным критерием при выборе наполнителей было требование их структурной активности по отношению к данному полимеру, т.е. требование их влияния на условия кристаллизации ПЭВП. Наполнители выбирались с учетом характера направленности их структурной активности, что дало возможность в широких пределах изменять параметры кристаллической структуры полимера, а, значит, и выяснить влияние последних на температурные и концентрационные зависимости ТФС полиэтилена.

В качестве наполнителей были выбраны частицы двуокиси титана /TiO_2/, графита /Гр/, кварцевого песка /КП/, никеля /Ni/ и кобальта /Со/ околосферической формы с размерами, соответственно, 3 - 5; 0,2; 20 и 2 - 6 мкм. Образцы для исследований готовились методом горячего прессования из порошков ненаполненного ПЭНП или механических порошковых смесей его с наполнителями. Контроль и регулирование температуры при этом осуществлялся при помощи медь-константановых термопар прибором типа ПСМР-2-03. Режим приготовления образцов: нагрев полимерного порошка или смеси со скоростью 0,125 град/с до 453 К; выдержка при 453 К на протяжении 20 мин. под давлением 9 МН/м^2 и линейное охлаждение под давлением со скоростью 0,2 град/с до 303К.

Измерения коэффициентов тепло- и температуропроводности проводилось динамическим методом монотонного разогрева, разработанным Г.Н.Дульневым, Е.С.Платуновым и В.В.Куренным. Исследование удельной теплоемкости осуществлено методом теплового анализа, разработанным Ю.П.Барским. Измерения ТФК указанных

методами проводилось на установках, изготовленных в лаборатории теплофизики дисперсных и полимерных материалов КГИИ имени А.М.Горького с точностью, соответственно, 7 % и 1,5 - 2 %.

Исследование тонкой структуры ПЭВП проведено на дифрактометре УРС-50 ИМ при комнатной температуре излучением медного анода с гониометрической приставкой ГУР-4 и счетчиком рентгеновских квантов МСТР-4. Эффективные размеры кристаллитов L_{110} /длина складки/ и L_{002} /высота складки/ рассчитывались по формуле:

$$L_{h,k,l} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta_{h,k,l}}, \quad /2/$$

где λ - длина волны падающего излучения, β - угловая полуширина дифракционной линии, $\theta_{h,k,l}$ - брэгговский угол данной интерференции. Для получения правильного значения расширения линии проведено сравнение линии изучаемого полимера с линией эталонного вещества /монокристалл $NaCl$ / при $2\theta = 31,5^{\circ}$. Из вышеизложенного видно, что при рентгенографическом исследовании ПЭВП использованы рефлексы от плоскостей 110 и 002, находящихся, соответственно, при $21,6^{\circ}$ и $74,7^{\circ}$.

Спектральные исследования проводились с помощью инфракрасного спектрометра ИКС-21 с призмой $NaCl$ на пленках толщиной 20 - 50 мкм, а также таблетках из смеси бромистого калия и частиц блочного полиэтилена, полученных прессованием "на холоду".

Исследование надмолекулярной структуры производилось как на оптическом поляризационном микроскопе МИН-9 "Рудный" с фотоприставкой в проходящем поляризованном свете, так и на электронном микроскопе УЭМВ-100 В методом угольно-платиновых реплик с поверхностей хрупкого излома образцов, предварительно охлажденных в жидком азоте.

Для дилатометрических исследований ПЭВП и композиций на его основе была создана установка, при помощи которой методом гидростатического взвешивания в области температур 170 - 470 К определялись значения удельного объема исследованных образцов. Погрешность измерений не превышала 1 %.

Скорость распространения продольных ультразвуковых волн определена по методу ударного возбуждения. Исследования производились на частотах 0,44 и 1,88 МГц в температурном интервале 150 - 420 К. Относительная погрешность измерений составляла 1,5 %.

В третьей главе приведены результаты и анализ исследования влияния величины среднего МВ, ширины МВР и СШ на теплофизические характеристики и молекулярную подвижность ПЭВП. Этот раздел построен по следующему принципу: вначале излагаются результаты изучения влияния вышеуказанных факторов на параметры кристаллической структуры и подвижность макромолекул ПЭВП; затем результаты и обсуждение исследований влияния МВ, ширины МВР и СШ на теплофизические характеристики.

К параметрам кристаллической структуры, изменения которых зафиксированы в наших исследованиях, следует отнести: размеры кристаллитов, сферолитов, степень кристалличности и температуры плавления.

Содержание кристаллической доли ПЭВП или степень кристалличности изучалась несколькими методами. Так как каждый из них несет свою специфическую информацию, путем сравнения полученных экспериментальных данных сделана попытка наиболее точно описать изменения упорядоченности и доли упорядоченной части в общем его объеме. Рентгеновская степень кристалличности

α_ρ вычислялась из соотношения интегральных интенсивностей излучения, рассеянного кристаллическими и аморфными областями в интервале углов 2θ от 14° до 30°. Степень кристалличности, определенная из дилатометрических измерений α_g, рассчитывалась из измерений плотности; $\alpha_к$, измеренная по теплотам фазовых превращений в калориметрических исследованиях определялась по формуле $\alpha_к = \Delta H / \Delta H_к$, где ΔH -энтальпия исследуемого образца, $\Delta H_к$ - энтальпия полиэтилена, имеющего 100%-ю кристалличность.

Кроме того, оценка степени кристалличности производилась ИК-спектроскопическим методом по изменениям интенсивности полос 1303 и 1894 $см^{-1}$, характерных, соответственно, для аморфной и кристаллической части ПЭВП. Степень кристалличности, определенная этим методом, оказалась лишь на 0,6 - 1,3 % ниже α_ρ.

Все примененные методы исследования, кроме рентгенографического, показывают уменьшение степени кристалличности с ростом МВ, СШ и уменьшением ширины МВР /табл.1/. Рентгенографическое же исследование показывает некоторое увеличение α_ρ в интервале МВ от 10000 до 42000 и уменьшение этой величины от 42000 до 106000. Такой характер изменений α_ρ обусловлен существованием двух типов кристаллизации полиэтилена: кристаллизации с образованием складки и кристаллизации вытянутых цепей. Критический МВ, выше которого молекулы в кристаллитах складываются, как показали наши исследования, равен 42000. По всей вероятности, результаты такой кристаллизации можно определить лишь при помощи рентгенографического метода исследования структуры ПЭВП.

ТАБЛИЦА I. Зависимость некоторых параметров кристаллической структуры ПЭВП от величины МВ, ширины МВР и СШ.

Молекулярные характеристики	Степень кристалличности, %			Размеры кристаллитов, Å		Температура плавления, К
	α_p	$\alpha_к$	$\alpha_д$	L_{110}	L_{002}	
$\bar{M}_w$ =I0000	62	65	79	82	I45	389,0
$\bar{M}_w$ =24500	66	63	76	98	I82	395,0
$\bar{M}_w$ =42000	73	62	73	I42	2I0	395,5
$\bar{M}_w$ =42000, γ=6%	64	6I	68	I20	I60	395,0
-"- γ=I5%	63	58	65	75	I54	394,7
-"- γ=22%	62	57	63	66	I50	393,2
-"- γ=32%	60	57	62	64	I50	392,5
$\bar{M}_w$ =52000	68	6I	72	I30	230	395,8
$\bar{M}_w$ =62000, B_0 2,5	63	6I	70	82	24I	396,0
-"- B_0=5,0	64	62	72	85	242	396,7
-"- B_0=I0,0	65	65	76	98	2I8	398,I
$\bar{M}_w$ =67000	62	60	69	72	242	396,0
$\bar{M}_w$ =76000	62	60	67	65	246	396,0
$\bar{M}_w$ =99000	6I	58	64	54	249	396,0
$\bar{M}_w$ =I06000, B_0 2,5	60	58	62	46	250	396,5
-"- B_0=5,0	6I	6I	65	60	238	397,5
-"- B_0=I0,0	63	63	69	94	2I2	399,0

Размеры кристаллитов L_{110} и L_{002} также изменяются с увеличением МВ, ширины МВР и СШ. Характер их изменений виден из табл.I. Зависимости размеров кристаллитов от вышеуказанных факторов объяснены с помощью теорий Фишера, Петерлина и Рейнгольда /высота складки определяется термодинамически/ и Прайса,

Лауритца и Гоффмана, которая основана на кинетическом подходе.

При оптико-микроскопических исследованиях ПЭНП различного МВ и МВР изменений размеров сферолитов не наблюдалось. Однако для слитых образцов с увеличением g средние размеры сферолитов уменьшаются.

С целью глубокого изучения физических процессов, протекающих при переносе тепла в полимерах, была предпринята попытка оценить изменения подвижности макромолекул при помощи ИК-спектроскопии и калориметрии. ИК-спектроскопическое исследование показало, что спектры нескелетных колебаний боковых групп с изменением МВ, МВР и СШ полиэтилена остались практически неизменными. Наблюдалось лишь смещение линий, за которые ответственны С-С валентные колебания скелета.

В калориметрическом эксперименте наблюдалось резкое увеличение удельной теплоемкости C_p при 153 К. Такой переход, наиболее вероятно, связан с заторможенным движением четырех последовательно расположенных групп CH_2 вокруг коллинеарных связей.

Описание сегментальной подвижности при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние в зависимости от МВ, МВР и СШ приведено на основе дырочной теории жидкости Френкеля-Эйринга /табл.2/ Рассчитанные и экспериментально полученные значения скачка удельной теплоемкости ΔC_p указывают на то, что определенное количество аморфной доли ПЭВП не берет участия в процессе стеклования, т.е. находится в "связанном" состоянии /проходные участки макромолекул, изгибы при входе и выходе из кристаллитов и т.п./.

Для интегральной характеристики изменений подвижности цепей макромолекул использованы изменения величины C_p. Расчет последней с использованием теории Дебая, модифицированной Тарасо-

ТАБЛИЦА 2. Параметры стеклования ПЭВП с различными МВ, ПВР и СШ.

Молекулярные характеристики	T_c, К	$V_з$, $\frac{см^3}{г}$	V_h, $\frac{см^3}{моль}$	$\mathcal{E}_h$, $\frac{кал}{моль}$	ΔC_p, Дж/кг·К
$\bar{M}_w$ = I0000	I85	0,996	0,I90	I3,5	45,0
$\bar{M}_w$ = 42000	I92	0,989	0,I97	I4,I	48,5
-"- g = 6%	I93	-	0,I99	I4,3	80,5
-"- g = I5%	I96	-	0,203	I5,7	I08,0
-"- g = 22%	I96	-	0,204	I5,8	II2,0
-"- g = 32%	I96	-	0,204	I5,9	II2,0
$\bar{M}_w$ = 62000, B_0 = 2,5	I94	0,978	0,2II	I5,2	5I,0
-"- B_0 = 5,0	I92	0,978	0,20I	I4,4	36,5
-"- B_0 = I0,0	I98	0,955	0,245	I6,9	78,5

вим для случая цепочечных и слоистых структур, показал, что с увеличением МВ подвижность макромолекул ПЭВП уменьшается. Экспериментальные измерения C_p также показывают уменьшение с ростом МВ.

Если формально рассматривать этот факт с точки зрения двухфазной теории строения частично кристаллических полимеров, то можно придти к противоречию, ибо наблюдаемое уменьшение плотности и степени кристалличности ПЭВП обусловлено увеличением аморфной доли . Однако, резкое уменьшение степени кристалличности приводит к тому, что с ростом МВ изменения структуры аморфной части ПЭВП начинают играть решающую роль в изменении C_p полимера. Дилатометрические измерения показали, что полученная методом экстраполяции значений плотности расплава к T=I0C К плотность аморфной части полиэтилена возрастает. Такое изменение может быть лишь при сильном упорядочении аморфной части

полимера, т.е. при этом наблюдается заметное понижение молекулярной подвижности. Последнее обстоятельство и приводит к уменьшению значений C_p всего частично кристаллического полимера.

Увеличение C_p для образцов с различными шириной МВР и СШ объясняется, соответственно, увеличением с ростом B_0 доли низкомолекулярных фракций и уменьшением степени кристалличности с повышением q.

Исследования зависимости коэффициентов теплопроводности λ и температуропроводности a ПЭНП различного МВ позволили сделать вывод о том, что они уменьшаются практически линейно и удовлетворительно характеризуются соотношениями:

$$\lambda = A - B\bar{M}_w \qquad /3/$$

и

$$a = C - D\bar{M}_w \quad , \qquad /4/$$

где $A=0,505$ и $B=0,121\cdot10^{-5}$ Вт/м·К, $C=6,420$ и $D=0,411\cdot10^{-11}$ $м^2/с$.

При каждой температуре изменения коэффициента теплопроводности, в основном, определяются структурным рассеянием фононов. Так, например, значительное понижение коэффициента теплопроводности с ростом МВ в результате уменьшения степени кристалличности и поперечного размера кристаллитов ослабляется за счет увеличения толщины кристаллитов и плотности аморфной доли ПЭНП.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния некоторых структурно активных наполнителей на ТФС и молекулярную подвижность ПЭНП. Построена она по тому же принципу, что и предыдущая.

Примененные нами различные методы определения степени кристалличности показывают, что введение в ПЭНП частиц Гр приводит к монотонному увеличению χ с ростом концентрации σ. Для композиций с Ni,Co и TiO_2 зависимости $\chi = f(\sigma)$ более

сложны: α увеличивается в интервале 0 - 3 и 5 - 30 вес.% и уменьшается в интервале 3 - 5 вес.%. Кристаллизация ПЭВП в присутствии такого наполнителя как КП приводит к уменьшению α для значений σ от 0 до 3 вес.%; дальнейшее увеличение σ приводит к росту α во всем исследуемом интервале концентраций наполнителя. Однако изменения α в области концентраций выше 3 вес.% для всех композиций сопровождается увеличением дефектности образцов, оцениваемых по результатам сорбционных и электронно-микроскопических исследований. Эти изменения α объясняются изменениями условий кристаллизации, происходящими при наполнении /изменение количества зародышей кристаллизации, величины "зародышевого пространства" и т.п./.

С введением в ПЭВП выбранных наполнителей происходит и изменение размеров кристаллитов, которые объяснены исходя из кинетической и термодинамической теорий образования складчатых кристаллитов. При увеличении σ оптико-микроскопические исследования показали и изменение размеров сферолитов /уменьшение их и "размывание" границ сферолитных образований/.

Определенные при помощи различных методов зависимости температур плавления наполненного ПЭВП от σ говорят о том, что для всех исследованных композиций наблюдается резкое ее увеличение в области малых концентраций с последующим незначительным уменьшением в области больших концентраций. Исключение составляют композиции с КП, где температура плавления уменьшается во всем интервале концентраций.

Изложению экспериментальных результатов исследования ТФС ПЭВП, наполненного вышеуказанными наполнителями /табл.3/, предшествует анализ изменений подвижности макромолекул полимера при введении в него наполнителей. В дальнейшем он использует-

ся при объяснении изменений удельной теплоемкости полимерной матрицы и коэффициентов тепло- и температуропроводности композиций, которое приведено с использованием двухфазной теории строения частично кристаллических полимеров с учетом данных о структурных изменениях полимерной матрицы.

ТАБЛИЦА 3. Теплофизические коэффициенты некоторых композиций на основе ПЭВП.

Концентрация наполнителя, в.%	C_p, Дж/кгК	ΔC_p, Дж/кг·К	λ, Вт/м·К	
			эксперимент.	расчетн.
	ПЭВП + TiO_2			
0	I702	58	0,50I	0,50I
I	I576	52	0,508	0,507
3	I50I	50	0,525	0,5I3
5	I507	4I	0,572	0,523
I0	I53I	39	0,7I4	0,53I
30	I403	32	2,I25	0,570
	ПЭНП + КП			
0	I702	58	0,50I	0,50I
I	I849	83	0,428	0,509
3	I855	I04	0,337	0,5I6
5	I825	I08	0,425	0,528
I0	I649	90	0,470	0,543
30	I400	4I	0,53I	0,62I

Сравнение экспериментальных значений коэффициента теплопроводности с полученными при помощи формул смешения Оделевского/табл.3/ показывает, что опытные данные во всем интервале содержания наполнителей ощутимо отличаются от расчетных. Это,

по нашему мнению, следует связывать с изменениями структуры полимерной матрицы под воздействием наполнителей.

Сравнение расчетов эффективной длины свободного пробега фононов с результатами экспериментальных исследований ТФС и структуры ПЭНП позволяет сказать, что $\ell_{эфф}$ чувствительна к структурным изменениям полимера, происходящих при его наполнении.

Основные результаты исследований и общие выводы

I. Разработана новая методика скоростного определения среднего молекулярного веса полиолефинов по реологическим характеристикам расплава. Создана комплексная установка для измерений напряжения сдвига расплава /по величине которого рассчитывался МВ/, индекса расплава и определения ширины МВР.

2. Рентгенографическим, ИК-спектроскопическим, дилатометрическим, акустическим, оптико- и электронно-микроскопическим, сорбционным методами проведено исследование изменений степени кристалличности, размеров кристаллитов и сферолитов, а также температур плавления ПЭНП под воздействием МВ, ширины МВР, СШ и наполнителей.

Установлено:

- уменьшение степени кристалличности при росте МВ /в интервале от 42000 до I06000/, СШ и уменьшении ширины МВР;
- увеличение степени кристалличности при росте МВ от I0000 до 42000;
- уменьшение размеров сферолитов с ростом СШ;
- рост температур плавления при увеличении МВ, ширины МВР и уменьшении СШ.

3. Результаты измерений удельной теплоемкости и расчет ее

по теории Дебая-Тарасова показали уменьшение C_p с ростом МВ. Анализ этих результатов с учетом изменений структуры и молекулярной подвижности позволяет утверждать, что основной причиной таких изменений является ощутимое упорядочение растущей с увеличением МВ аморфной части полиэтилена.

4. Анализ результатов всех примененных методов исследования ПЭВП с различной шириной МВР дает основание сделать вывод о том, что главной причиной изменения теплофизических коэффициентов является увеличение доли низкомолекулярных фракций в распределении.

5.Всесторонний анализ Т-С и молекулярной подвижности ПЭВП с различной степенью сшивки, а также применение современных методов исследования структуры позволяет утверждать, что увеличение C_p и уменьшение коэффициентов тепло- и температуропроводности объясняется аморфизацией полимера, обусловленной образованием сшивок.

6.Установлено, что такие наполнители как TiO_2, Ni, Co и графит обладают характером направленности структурной активности, противоположным характеру направленности кварцевого песка.

Незначительное возрастание температуры стеклования наполненных систем с повышением содержания наполнителей и анализ его на основе теории свободного объема позволили утверждать о существовании слабого взаимодействия выбранных наполнителей с ПЭНП.

Показано, что в области малых концентраций наполнения происходит увеличение степени кристалличности, размеров кристаллитов и температур плавления для всех композиций, кроме ПЭНП+КП. Для последней наблюдается уменьшение этих же параметров.

7. Установлено, что использование формул смешения для расчета эффективного коэффициента теплопроводности композиций на основе ПЭНП нецелесообразно без дальнейшего изучения таких систем и совершенствования формул смешения.

8. Качественное согласие результатов исследований коэффициентов теплопроводности частично кристаллического ПЭНП с основными положениями фононной теории теплопроводности низкомолекулярных твердых тел позволяет говорить о возможности ее применения для объяснения явлений теплопереноса в частично кристаллических полимерах.

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на I Республиканской конференции молодых ученых по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений /Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР, Киев, февраль 1973 г./; на У Симпозиуме по исследованию фазовых переходов акустическими и другими методами /МОПИ им.Н.К.Крупской, Москва, февраль 1973 г./; на конференции молодых ученых /Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев, май 1973 г. и июнь 1974 г./; на Всесоюзной научной конференции по химии и физике полимеров /Нальчик, май 1973 г./; на научных конференциях КПИ им. А.М.Горького /Киев, 1971 - 1974 г.г./, а также опубликованы в следующих работах:

1. В.Н.Смола, В.П.Дущенко, В.М.Барановский, В.С.Тытиченко, Исследование зависимости некоторых тепловых свойств полиэтилена низкого давления от индекса расплава, Сб."Физика твердого тела",Изд.КПИ им.Горького, Киев, 1972, стр.150.

2.В.Н.Смола, В.П.Дущенко, В.М.Барановский, В.П.Долюк,П.А. Возный, Ю.И.Гапиченко, Влияние условий кристаллизации на свойст-

ва некоторых полиолефинов, Сб."Физика твердого тела",Изд.КГУ им.Горького, Киев, 1972,стр.156.

3. В.М.Барановский, В.П.Долюк, В.П.Дущенко, В.А.Григорьев, В.Н.Смола, К теплопроводности некоторых полиолефинов, Сб."Физика твердого тела",Изд.КГПИ им.Горького,Киев, 1972, стр.162.

4. В.Е.Дугинов, В.Н.Смола, В.П.Долюк, Термическое расширение некоторых ненаполненных и наполненных полимеров, Тезисы докладов I Республиканской конференции молодых ученых по химии и физико-химии ВМС,"Наукова думка",Киев, 1972, стр.48.

5.В.П.Дущенко, В.Е.Дугинов, В.Н.Смола, Влияние дисперсных наполнителей на структуру и теплофизические свойства некоторых кристаллических и аморфных полимеров, Тезисы докладов научной конференции по химии и физике полимеров, Нальчик, 1973.

6.В.В.Левандовский, В.М.Барановский, Е.Е.Даниленко , В.Н. Смола, В.Е.Дугинов, Исследование влияния структурных факторов на теплофизические свойства ненаполненных и наполненных полимеров, Сб."Поверхностные явления в дисперсных системах",вып.2, Киев, 1973, стр.50.

7.В.Н.Смола, В.М.Барановский, В.А.Григорьев, А.И.Ивченко, В.Е.Дугинов, Дилатометрические исследования свойств ненаполненного и наполненного полиэтилена", Сб."Актуальные вопросы физики твердого тела", Изд. КГПИ им.Горького, Киев, 1973, стр.137.

8. В.М.Барановский, В.Н.Смола, Е.А.Серпученко, В.П.Долюк, Исследование влияния наполнителей коллоидной дисперсности на теплоперенос в линейном полиэтилене, Сб."Поверхностные явления в дисперсных системах",вып.3,"Наукова думка",Киев,1974, стр.218.

9. В.П.Дущенко, В.Н.Смола, В.П.Соломко,В.С.Тытюченко, Сб. "Теплофизика и теплотехника","Наукова думка",Киев,1974, вып.26, стр.94.