Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. А. КАРГИН, Г. Л. СЛОНИМСКИЙ и Ю. С. ЛИПАТОВ

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕПЛА В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Ориентированные аморфные и кристаллические полимеры обладают ярко выраженной анизотропией, проявляющейся в их механических свойствах ([1]), в появлении двойного лучепреломления ([2]), в различии теплового расширения вдоль и поперек оси ориентации ([3]). Нами были поставлены качественные опыты с целью установить, имеет ли место в ориентированных аморфных и кристаллических полимерах анизотропия теплопроводности.

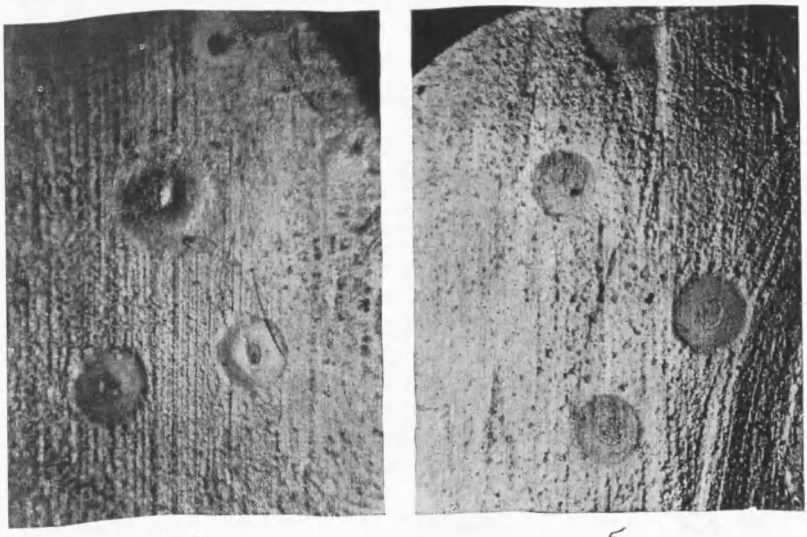
В качестве объектов исследования были взяты полистирол, полиметилметакрилат, капрон и полиэтилен. Технический непластифицированный полиметилметакрилат (вискозиметрический молекулярный вес около $5 \cdot 10^6$) растягивался на динамометре при 115° до относительного удлинения порядка 100%. Эмульсионный полистирол (молекулярный вес $7 \cdot 10^5$) приготовлялся в виде пластины путем прессования при 170° и 100 атм. и затем растягивался в воздушном термостате при 118° под действием постоянного усилия (начальное напряжение 0,04 кГ/мм^2) до относительного удлинения 1000%. Полиэтилен и капрон являлись техническими образцами, которые растягивались при комнатной температуре вручную до полного перехода всего образца в «шейку».

Для оценки анизотропии теплопроводности нами был избран следующий метод. На поверхность ориентированного образца наносился при помощи лезвия тонкий слой легко плавящегося вещества (мы применяли смесь воска с маслом). С противоположной стороны образца сверху подводился перпендикулярно его поверхности «точечный» источник тепла. В качестве такового применялся металлический стержень, конец которого представлял собой усеченный конус с площадью круглого сечения 0,7 мм^2. Стержень был снабжен электрообогревом, регулируемым реостатом. При подведении к образцу тепла плавление слоя воска должно было бы привести к образованию фигуры плавления в виде эллипса при наличии анизотропии теплопроводности и в виде круга при ее отсутствии. На рис. 1 и 2 представлены фотографии полученных таким образом фигур плавления *.

Из приведенных фотографий следует, что анизотропия теплопроводности наблюдается у ориентированных кристаллических полимеров и отсутствует у ориентированных аморфных полимеров.

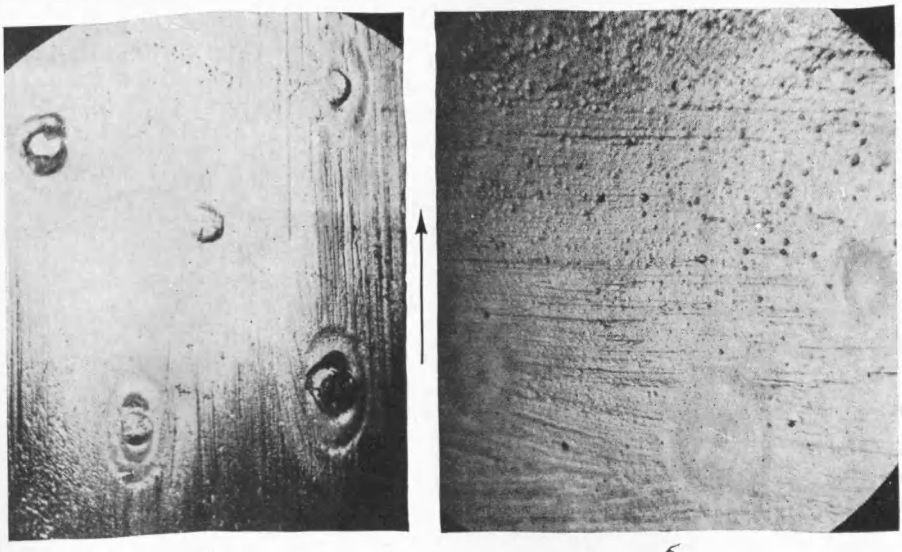
Анизотропия свойств ориентированных полимеров связана с цепным строением их молекул и возникновением при ориентации определенной упорядоченности в расположении участков цепей для аморфного полимера и ориентированного расположения кристаллов в случае кристаллического полимера. Следовательно, установленное различие в характере анизотропии для кристаллических и аморфных ориентированных полимеров

* Выражаем благодарность тов. М. В. Розовой за фотографирование фигур плавления.



а *б*

Рис. 1. Фигуры плавления для ориентированных аморфных полимеров. *а* — полиметилметакрилат, *б* — полистирол



а *б*

Рис. 2. Фигуры плавления для ориентированных кристаллических полимеров. *а* — полиэтилен, *б* — капрон

указывает на существенное отличие в расположении звеньев цепных молекул в этих случаях. Анизотропия свойств аморфных полимеров связана с ориентацией участков цепей, причем упорядоченность в расположении звеньев в этих участках может быть различна. Это связано с малыми временами релаксации процессов перегруппировки звеньев, вследствие чего за время деформации звенья успевают в той или иной степени отрелаксировать. Изменение ближнего порядка в расположении звеньев цепей при ориентации, приводящее к понижению плотности упаковки, было показано в ([4]). Вместе с тем очевидно, что при температурах деформации, незначительно превышающих температуру стеклования полимеров, не имеет места также и ориентация самих цепей как самостоятельных структурных единиц, поскольку этот процесс протекает чрезвычайно медленно.

Поэтому возникновение механической и оптической анизотропии ориентированных аморфных полимеров связано, очевидно, с наличием ориентированных участков цепей, звенья которых расположены более или менее неупорядоченно. В этом случае анизотропия будет определяться наличием различной концентрации химических связей в разных направлениях. Поэтому тепловое расширение будет больше в направлении, перпендикулярном оси ориентации ([3]), а двойное лучепреломление будет являться в значительной степени двулучепреломлением формы ([5]).

Одной из причин анизотропии свойств ориентированных кристаллических полимеров является также различная концентрация связей в разных направлениях. Вместе с тем очевидно, что в первую очередь она будет связана фазовым состоянием этих полимеров, т. е. с анизотропией самих полимерных кристаллов и с наличием правильного расположения кристаллических областей вдоль определенного направления.

Рассматривая явления теплопроводности в ориентированных полимерах, следует отметить, что процесс передачи тепловых колебаний от точки к точке происходит быстрее в направлении, характеризуемом наибольшей силой связи между частицами; отсюда следует, что различие в анизотропии теплопроводности аморфных и кристаллических полимеров должно быть связано с различным характером расположения звеньев полимерной цепи в обоих случаях. В ориентированном кристаллическом полимере имеются малые области высокой упорядоченности (кристаллы), в которых порядок в расположении звеньев ведет к анизотропии теплопроводности и других свойств. В случае же ориентированных аморфных полимеров установленное нами отсутствие анизотропии теплопроводности указывает на то, что тепловое движение цепей приводит к выравниванию теплопередачи в различных направлениях. Изотропное распространение тепла может быть достигнуто лишь за счет уменьшения скорости движения теплового потока в направлении ориентации. Мы полагаем, что это связано с высокой степенью неупорядоченности в расположении звеньев в ориентированных участках цепных молекул аморфных полимеров, т. е. с их значительной изогнутостью.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
8 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, ЖФХ, 14, 205 (1940); А. В. Степанов, ЖЭТФ, 21, 663 (1951); T. Hsiao, J. Appl. Phys., 23, 1189 (1952); Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИЛ, 1952. [2] A. Frey-Wyssling, K. Wuhrmann, Helv. Chim. Acta, 22, 981 (1939); О. П. Трапезникова, ЖФХ, 22, 395 (1948). [3] R. F. Boyer, R. S. Spencer, J. Appl. Phys., 16, № 10, 594 (1945). [4] Ю. С. Липатов, Кандид. диссертация, Физ.-хим. инст. им. Карпова, 1954. [5] Ф. Ринне, М. Берек, Оптические исследования при помощи поляризационного микроскопа, 1937