

УДК 678.01:536.6

К.В.Васильева (асп., каф. ПФОТТ), В.М.Егоров, к.ф.-м.н.,
А.И.Слуцкер, д.ф.-м.н., проф.

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТИРОЛЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Объектами исследования в данной работе являлись полимеры стирола с введенными в бензольное кольцо заместителями – полистирол и 12 метил-галоген-замещенные стирола в ядре. В данных объектах варьировался химический состав заместителей, их число и положение в бензольном кольце.

Предполагалось выяснить влияние замещений на теплофизические свойства.

Систематическое исследование данного набора полимеров проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Образец и эталон нагреваются с одинаковой скоростью, при этом термопара сравнивает температуры. Если изменяется температура образца, то соответственно изменяется и тепловой поток. Разность таких тепловых потоков и является измеряемой величиной. К преимуществам данного метода можно отнести его малоинерционность и минимум величины термосопротивления.

Получены температурные зависимости теплоёмкости для полистирола и замещённых полимеров стирола. Показано, что введение заместителей в бензольное кольцо полистирола приводит к различным изменениям, в частности, к сдвигу температуры стеклования. Также меняются такие характеристики, как высота и ширина степени стеклования (ΔC_p , ΔT).

Полученные в работе результаты также были представлены в виде зависимостей температуры стеклования T_c и общего числа N мономерных звеньев, участвующих в кооперативном движении вблизи T_c (формула 1) от молекулярной массы мономерного звена полимеров.

$$N = \frac{\kappa T_c^2 \Delta C_p^{-1}}{\frac{1}{4} \rho (\Delta T)^2 \cdot v'_s} ; \quad (1)$$

ρ - плотность, ΔT – температурный интервал стеклования, v'_s – объём одного мономерного звена данного полимера.

В результате перехода к замещённым полимерам стирола происходят изменения в самой молекуле полистирола, а в частности, увеличение барьера внутреннего вращения, что в свою очередь ведёт к увеличению жесткости молекулярной цепи. Возможно, это и приводит к увеличению температуры стеклования с ростом молекулярной массы мономерного звена (рис. 1).

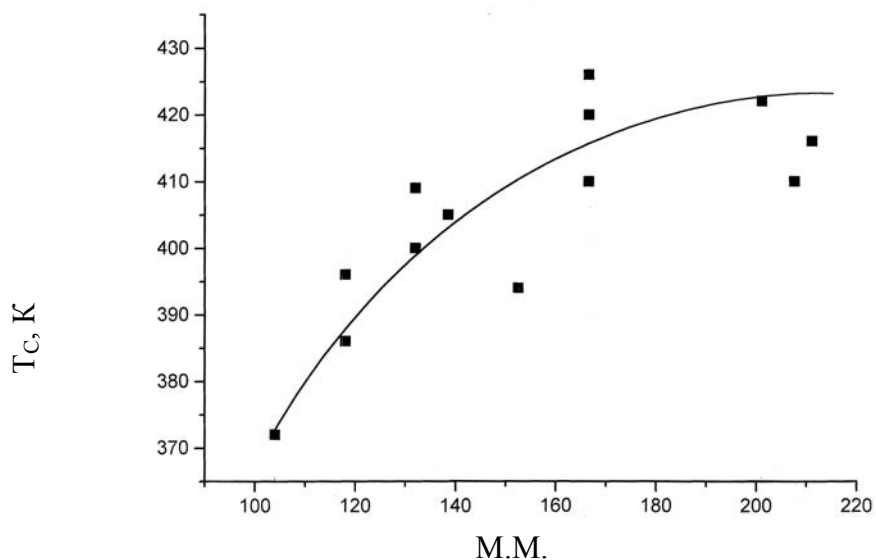


Рис. 1

Из рис. 2 видно, что при увеличении молекулярной массы мономерного звена, уменьшается общее число N мономерных звеньев полимера. Это может быть связано с нарушением согласованного сегментального движения при введении в полимер дополнительных заместителей, что в итоге приводит к значительной раскооперативности такой подвижности.

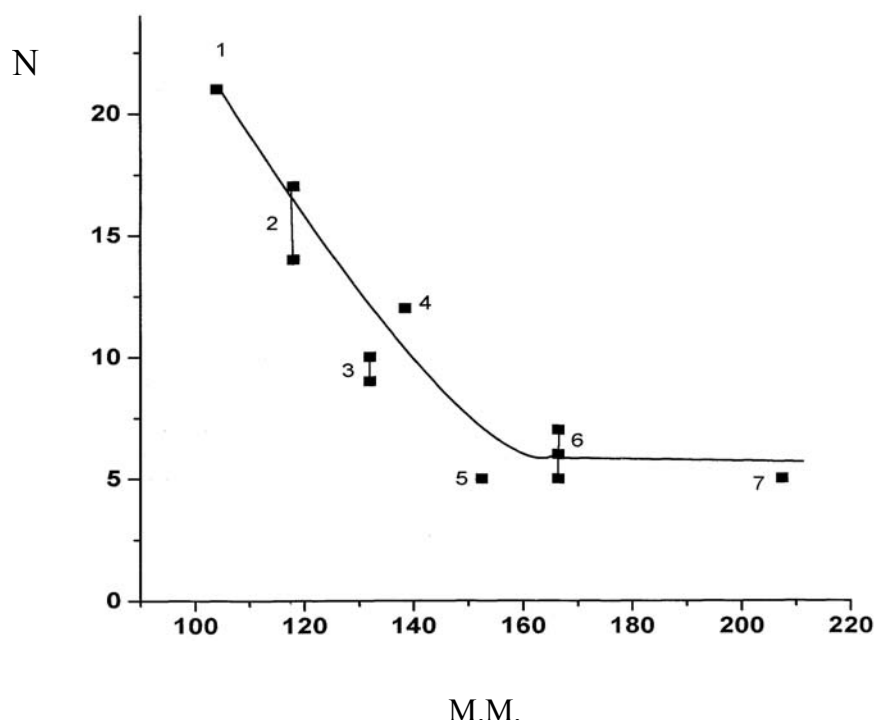


Рис. 2