

УДК 541.678

Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк*

Київський національний торговельно-економічний університет,

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ СУМІШІ ПОЛІЗОПРЕНУ З ПОЛІВІНІЛАЦЕТАТОМ ЯК ФАКТОР ТЕПЛОВИХ І МОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ

© Масленникова Л.Д., Фабуляк Ф.Г., 2002

Викладено матеріал досліджень λ в широких вмістах полівінілацетату в поліізопрені. Показано, що в особливість теплопровідності вносить вклад молекулярна і фізико-хімічна структура полімерної суміші та молекулярні взаємодії.

The material of researches λ is explained at the broad contents polivinilacetate in poliizobutilen. Is shown, that the singularity of heat conduction introduces the contribution molecular and physics-chemical structure of a polymeric mixture and molecular interactions.

Полімерні тіла здатні переносити теплоту від більш нагрітих елементів до менш нагрітих. Як відомо цей ефект зв'язаний з теплопровідністю, яка кількісно характеризується коефіцієнтом теплопровідності λ , а тепловий потік q виражається через λ і градієнт температури таким співвідношенням:

$$q = -\lambda \text{ grad } T.$$

Коефіцієнт теплопровідності λ характеризує теплопровідність матеріалу, теоретичний розгляд якої для полімерів розглядається з використанням уявлень, розроблених для твердих діелектриків. Згідно з цими уявленнями [1] теплопровідність зумовлена розповсюдженням і розсіюванням пружних хвиль (фотонів), які спонукаються тепловими коливаннями складових частин тіла.

Враховуючи те, що за рахунок фенон-фононних взаємодій і фонон-дефектних коливання структурних одиниць буде колективним, а при деякій характеристичній температурі Дебая на температурній залежності λ спостерігається максимум, представляє інтерес провести дослідження суміші полімерів з суттєво різною хімічною природою за полярністю.

З іншого погляду, базуючись на напівемпіричних теоріях теплопровідності рідин, де трактується теплопередача між сусідніми атомами і макромолекулами через хімічні зв'язки або фізичні контакти з урахуванням того припущення, що тепловий опір ковалентних хімічних зв'язків на порядок менший від опору фізичних контактів, а максимум λ проявляється при температурі склування, вивчення указаних вище механізмів теплопровідності для досліджуваних сумішей полімерів дає можливість оцінити молекулярні взаємодії в сумішах полімерів. Розглядаючи наші досліджувані суміші, спостерігається взаємне проникнення полімолекулярних асоціатів і макромолекул лінійного полівінілацетату в тривимірну сітку вулканізованого поліізопрену, та існування певних сформованих тривимірних структур поліізопрену в матриці полівінілацетату, тому що ацетатні прививки до макромолекул полівінілацетату через групи $-O-C=O$ будуть виступати регуляторами структуроутворення [2]

в суміші полімерів вулканізат поліізопрену – полівінілацетат. Тобто карбоніл виконує роль наче “координуючого” центру структуроутворення.

Для проведення досліджень були виготовлені зразки різного співвідношення вихідних компонентів – латексу і полівінілацетатної емульсії. Суміш латексу та полівінілацетатної емульсії ретельно гомогенізувались, після чого виготовлялись плівки завтовшки 1 мм, які термічно вулканізувались.

Ізопренові каучуки, зокрема натуральний каучук, кристалізуються. Ступінь кристалічності має величину 30 – 35 %. Полівінілацетат має аморфну структуру. Гуми, які одержані на основі ізопренових каучуків, кристалізуються. Каучук кристалізується в умовах кімнатної температури при розтягуванні на 70 %, а його вулканізати – при розтягуванні більше ніж на 200 %. Вимірювання λ проводились за допомогою вимірювача теплопровідності ИТ - λ - 400 (ГОСТ 8001 – 80). При довірливій імовірності 0,9 відносна похибка становила $\pm 4-5$ %.

На рис. 1 наведені температурні залежності λ . Аналіз температурних залежностей сумішей полімерів зшитий поліізопрен – полівінілацетат виявив характерний для полімерів експериментальний характер $\lambda=f(T)$. При цьому в зразках полімерних сумішей, як видно із рис.1, спостерігається множинність екстремумів (рис.1, криві 3 – 7). Схильність до проявлення другого максимуму спостерігається для полівінілацетату в області 60°C (рис.1, крива 1), що слід віднести до наявності в цьому полімері ацетатних груп, здатних до структуроутворення за рахунок їх полярності.

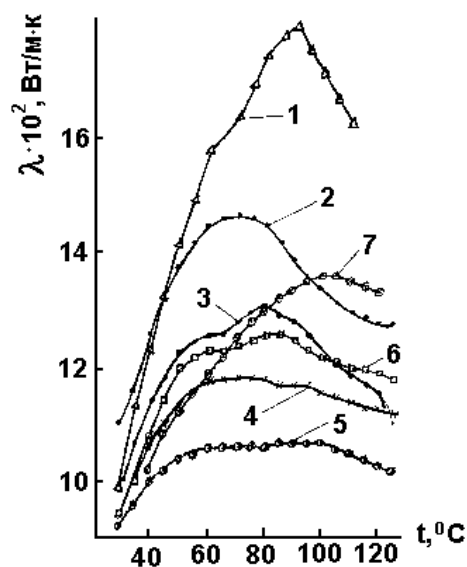


Рис.1. Залежність теплопровідності від температури:

1 – полівінілацетат; 2 – зшитий поліізопрен;

поліізопрен з вмістом полівінілацетату, мас. %: 3 – 1, 4 – 5, 5 – 10, 6 – 20, 7 – 40

Наявність множинності максимумів λ на температурних залежностях говорить про те, що в ефекти теплопровідності вносять вклади не тільки фонон-фононні взаємодії, але і фонон-дефектні і інші, які відмічені раніше. Це вказує на те, що теплопровідність описується коперативними механізмами. З іншого боку, суттєві зміни в проявленні множини максимумів на залежності $\lambda=f(T)$ дає основу стверджувати, що λ суттєво залежить від фізико-хімічної структури полімерної суміші. З урахуванням характеру температурних залежностей

теплопровідності, де спостерігається проявлення, крім основного максимуму, ще додаткових слабо виражених (рис. 1, криві 1, 3), а також розділення основного максимуму на декілька (рис. 1, криві 3, 4, 5, 6) з формуванням не чітко вираженого плато, слід стверджувати, що в досліджуваних сумішних системах відбувається взаємообумовленість інтегральних взаємодій таких, як фонон-фононних, фонон-структурних, включаючи дефекти структури, а також передача теплових потоків через хімічні зв'язки атомів і молекул та фізичні контакти, які сформовані молекулярними взаємодіями.

Концентраційна залежність основних максимумів λ (рис. 2, крива 2) показує складний характер її зміни і дає можливість стверджувати про існування трьох областей зміни λ , тобто принаймні більш явно виражених трьох механізмів перебігу теплопровідності. Абсолютне значення λ у максимумі в концентраційній залежності також має складний характер (рис. 2, крива 2), і як видно з рисунка найменша теплопровідність відбувається при вмісті 10 мас. % полівінілацетату в тривимірному полімері і досягає вдвічі меншого значення, ніж у вихідному полівінілацетаті.

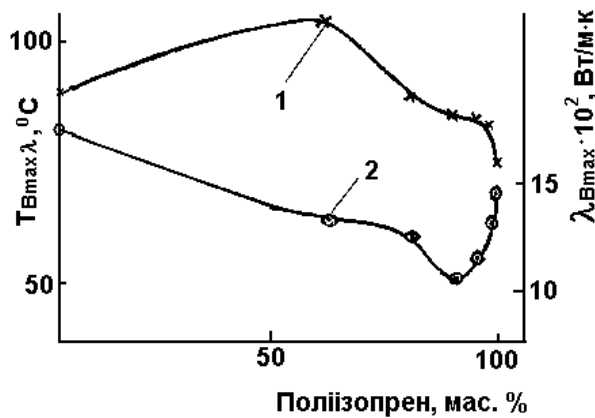


Рис. 2. Конденсаційна залежність температури в максимумі λ (крива 1) і максимального значення λ (крива 2)

Аналіз зміни характеристичних температур Дебая по величинах λ в максимумі і змін абсолютних величин λ в максимумі λ (рис. 2) вказує на складний характер залежностей їх значень від співвідношення компонентів полімерних сумішей. При збільшенні вмісту поліізопрену до 60 мас. % залежність $T_{\text{Вmax}} \lambda = f(C)$ зростає, в той час залежність $\lambda_{\text{max}} = f(C)$ спадає. Дальше збільшення вмісту поліізопрену в суміші приводить до нерівномірного спаду цих графічних залежностей (область 60 – 90 мас. %). В області вмісту поліізопрену більшому 90 мас. % $\lambda_{\text{Вmax}}$ різко зростає, а $T_{\text{Вmax}} \lambda$ різко спадає.

Така складна зміна $\lambda_{\text{Вmax}}$ і $T_{\text{Вmax}} \lambda$ вказує на існування різного структурного формування у полімерних сумішах у наявних трьох областях, яке слід пов'язати з молекулярними взаємодіями в ліофобно-ліофільній сумішах з утворенням нових колоїдно-хімічних структур у проваджених в морфологію вихідних компонентів. Це вказує на те, що молекулярні взаємодії формуються за рахунок деформації електронних хмар. Одержані результати показують, що раціональне співвідношення компонентів суміші досліджуваних полімерів належить до другої і третьої областей, тобто до вмісту поліізопрену, більшому за 60 мас. % [3].

Отже, наведені результати досліджень показують, що теплопровідність в сумішних системах тривимірний поліізопрен – полівинілацетат в обумовленість теплопровідності суттєвий вклад вносить фізико-хімічна структура полімерної суміші, а також, що одержані значення теплопровідності є основою вибору полімерних композицій із заданою теплопровідністю, температурою скловання і плавлення. Складні зміни характеристичних температур Дебая з максимумами на температурних залежностях λ дозволили установити існування взаємозв'язку між співвідношенням компонентів і структурою та молекулярними взаємодіями, які створюються за рахунок деформації електронних хмар.

1. Годовский Ю.К. *Термофизические методы исследования полимеров.* – М., 1976.
 2. O'Connor R.T., Dupre E.F., Mstcham D. *Texbile Resy.* 1985 – 28. – P.998 – 1025. 3. Патент України № 28904А від 16.10.2000 р. Б.И.8 від 29.12.1999 р. / Плівкоутворююча композиція // Ф.Г. Фабуляк, Р.Г. Левицький, А.І. Стародуб, А.Є. Мірошников, Л.Д. Масленникова, С.В.Галько.

УДК 665.633

Є.О. Дідун

Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ОДЕРЖАННЯ ТРАНСФОРМАТОРНИХ ОЛИВ З НАФТ НАФТЕНОАРОМАТИЧНОЇ ОСНОВИ

© Дідун Є.О., 2002

Проведено аналіз кримських і сагайдацької нафт, на базі яких можна одержати трансформаторні оливи. Вивчено умови хімічного очищення трансформаторної оливи. З кислого гудрону виготовляють поверхнево-активні речовини для збільшення нафтовидобутку.

The analysis of Crimean and Sagajdak oils were performed. On their basis insulating oils can be obtained. The conditions of chemical purification of insulating oils were studied.

Україна споживає до 70 тис. тонн трансформаторних [1] та інших електроізоляційних олив, але їх виробництво відсутнє. До 80-х років трансформаторні і конденсаторні оливи виготовляли в Україні лише на Львівському нафтопереробному заводі, переробляючи безпарафіністу анастасівську нафту. Для одержання трансформаторної оливи на заводі застосовували хімічні методи очищення, які давали екологічно небезпечний кислий гудрон, який важко знешкоджувати. Окрім того, постачання нафти з Російської Федерації припинилося в кінці 80-х років, тому, в той самий час зупинилося виробництво трансформаторних олив на Львівському нафтопереробному заводі.

Мета цього дослідження – відновлення виробництва електроізоляційних олив на Львівському нафтопереробному заводі на базі української сировини. Велика потреба