



с ЦГ и отчасти A_2Co с циклогексаноном. Радикальный процесс протекает быстро, поэтому ионный механизм не реализуется.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
17 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Bamford, A. N. Ferrar, Proc. Roy. Soc., 321, 425, 1971.
 2. Д. Итакура, Х. Танака, Х. Ито, Коге Караку Дзасси, 70, 1227, 1967.
 3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дуекина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., A13, 1018, 1971.
 4. Т. Оцу, Коге Караку Дзасси, 72, 1857, 1969.
 5. Ю. Л. Спирин, Ю. П. Гетманчук, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., B10, 378, 1968.
 6. В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Л. М. Добрынина, Л. М. Антоник, Изв. СО АН СССР, серия химич., 1972, вып. 2, 108.
 7. И. П. Чихачева, С. Д. Ставрова, Е. П. Цетлин, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A14, 740, 1972.
 8. М. И. Булатов, И. П. Калинкин, Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа, «Химия», 1972, стр. 190, 197.
 9. F. Gach, Mh. Chem., 21, 89, 1900.

УДК 541.64 : 536.2

ОБ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк

Гетерогенная полимерная система является теплофизически неоднородной средой, однако в подавляющем большинстве случаев ее можно представить как составленную из теплофизически однородных подсистем. В пределах каждой такой подсистемы коэффициент теплопроводности λ сохраняет постоянное значение, которое претерпевает скачкообразное изменение при переходе границы между подсистемами.

Будем считать, что теплообмен между подсистемами осуществляется путем контактной теплопроводности. Причем теплопроводность в гетерогенной системе обуславливается двумя основными органически связанными

ными между собой процессами [1]: 1) переходом тепла от частицы к частице через непосредственные контакты между ними и 2) переходом тепла от частицы к частице через полимерное связующее. Учитывая при этом многообразие факторов, определяющих теплопроводность таких систем, представляет интерес рассчитать значение эффективной теплопроводности полимерных композиций $\lambda_{\text{эфф}}$ с учетом физических постоянных полимерной матрицы и наполнителя, степени дисперсности частиц наполнителя, их формы и характера распределения в полимере.

Пусть возрастание температуры в направлении нормали к изотермической поверхности характеризуется усредненным градиентом температуры ($\text{grad } T$) и средний поток тепла через единицу площади исследуемой системы в данном направлении за единицу времени составляет \bar{q} , тогда, согласно закону Фурье

$$\bar{q} = \lambda_{\text{эфф}} \cdot \text{grad } T \quad (1)$$

Предположим, что полимерная матрица в процессе теплопереноса характеризуется параметрами λ_{n} и $\text{grad } T_{\text{n}}$, тогда после введения частиц наполнителя (λ_{h} , $\text{grad } T_{\text{h}}$) возникнут новые макроскопические значения величин $\lambda_{\text{эфф}}$ и $\text{grad } T$, которые, естественно, должны удовлетворять уравнению (1).

Рассмотрим систему, содержащую высокодисперсный наполнитель в виде частиц сферической формы, которые равномерно распределены в полимерной матрице и образуют кубическую упаковку. Тогда такая кубическая система, состоящая из двух подсистем (наполнителя и полимерного связующего), будет характеризоваться промежутком между частицами, равным

$$l = 2d \sqrt[3]{\frac{1}{6}\pi \frac{V_{\text{c}}}{V_{\text{h}}}},$$

где d — диаметр частицы наполнителя; $V_{\text{h}}/V_{\text{c}}$ — объемное содержание наполнителя в системе.

Согласно уравнению (1), для двухкомпонентной полимерной системы через поверхность, например $dx \cdot dy$, такой кубической ячейки в направлении dz за единицу времени будет проходить

$$\lambda_{\text{эфф}} l^2 \text{grad } T = \lambda_{\text{h}} \pi d^2 \text{grad } T_{\text{h}} + \lambda_{\text{n}} (l^2 - \pi d^2) \text{grad } T_{\text{n}} \quad (2)$$

количество теплоты.

Исходя из закона сохранения энергии, это тепло аккумулируется в веществе, т. е.

$$C_{\text{c}} m_{\text{c}} l \text{grad } T = C_{\text{h}} m_{\text{h}} d \text{grad } T_{\text{h}} + C_{\text{n}} m_{\text{n}} \sqrt{l^2 - \pi d^2} \text{grad } T_{\text{n}}, \quad (3)$$

где C_{c} , C_{h} , C_{n} , m_{c} , m_{h} , m_{n} — удельные теплоемкости и массы гетерогенной системы, наполнителя и полимера соответственно.

Принимая во внимание, что концентрация частиц наполнителя мала или $\lambda_{\text{h}} \gg \lambda_{\text{n}}$ и, следовательно, малы относительные изменения $\text{grad } T_{(\text{n})}$, можно определить, решая систему уравнений (2) и (3), значение $\lambda_{\text{эфф}}$

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_{\text{n}} \frac{\alpha^2 - \pi}{\alpha^2} + \lambda_{\text{h}} \frac{\pi}{32} \frac{[C_{\text{c}} \rho_{\text{c}} \gamma a - C_{\text{n}} (\rho_{\text{c}} \gamma - \rho_{\text{h}})] \sqrt{\alpha^2 - \pi}}{C_{\text{n}} \rho_{\text{h}} \alpha^2}, \quad (4)$$

где

$$a = 2 \sqrt[3]{\frac{1}{6}\pi \frac{V_{\text{c}}}{V_{\text{h}}}}; \quad \gamma = V_{\text{c}}/V_{\text{h}}; \quad \rho_{\text{c}}, \rho_{\text{n}}, \rho_{\text{h}} —$$

плотность наполненного полимера, полимерной матрицы и наполнителя.

Рассмотрим теперь, как полученные результаты согласуются с данными экспериментальных исследований. Результаты экспериментов были

заимствованы из работы [2]; для этой группы материалов авторами экспериментов указывались значения $\lambda_{\text{эфф}}$, но отсутствовали сведения об удельной теплоемкости и плотности компонентов, поэтому последние определялись на основании данных других авторов [3, 4].

Сопоставление расчетных (по уравнению (4)) и экспериментальных значений $\lambda_{\text{эфф}}$ в области рассмотренных содержаний низкомолекулярных добавок дает значения: 0,373 и 0,328 $\text{вт}/\text{м}\cdot\text{град}$ для ПС + 10% талька; 0,489 и 0,578 $\text{вт}/\text{м}\cdot\text{град}$ при 293° К для ПС + 22% талька; 0,893 и 0,810 $\text{вт}/\text{м}\cdot\text{град}$ при 280° К для ПЭ + 19% Al_2O_3 соответственно. Согласно формуле Maxwella — Эйкена, для этих композиций имеем 0,224; 0,297; 0,662 $\text{вт}/\text{м}\cdot\text{град}$.

Ровенский государственный педагогический институт
им. Д. З. Мануйльского

Поступила в редакцию
17 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Чудновский, Теплофизические характеристики дисперсных материалов. Физматгиз, 1962, стр. 51.
2. Сб. Тепло- и массоперенос и тепловые свойства материалов, «Наука и техника», 1969, стр. 114.
3. Ю. С. Липатов, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
4. Дж. Кэй, Т. Лэби, Таблицы физических и химических постоянных, Физматгиз, 1962.

УДК 541.64 : 547.582

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ЧАСТИЧНО Н-АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА В РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА 3-НИТРО- 4-АЦЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

С. Г. Стародубцев, Ю. Э. Кириш, В. А. Кабанов

Известно, что в растворах полиэлектролитов противоионы концентрируются в окрестности макромолекулярных клубков. Это явление в ряде случаев может быть использовано для ускорения реакций, протекающих с участием ионов. В данной работе было исследовано влияние величины заряда и длины гидрофобных фрагментов макромолекул, а также природы и концентрации низкомолекулярной соли на каталитическую активность свободных пиридиновых звеньев частично N-алкилированных производных поли-4-винилпиридина (ПВП) в реакции гидролиза 3-нитро-4-ацетоксибензойной кислоты (НАБК) в водных растворах.

Для получения производных ПВП была использована фракция с молекулярным весом 40 000 [1]. Синтез ПВП, частично N-алкилированного этил-, бутил- и гексилбромидом, а также бромуксусной кислотой, проводили как в работе [2]; состав полимеров определяли как описано в [2]. Структуру продукта неполного алкилирования ПВП можно представить формулой

