

с [4, 5], где использована модель гауссового клубка, находятся в этом случае в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Методом Монте-Карло для цепей силоксана (H_2SiO_x)_n нами были вычислены величины K_x ($x=2-15$). Расчеты проводили для непрерывного спектра конформаций. Дальнодействующие силы учитывали с помощью потенциала Леннард-Джонса (равновесное расстояние 4,1 Å, глубина потенциальной ямы 0,24 ккал/моль). Ход рассчитанной зависимости $\lg K_x$ от $\lg x$ подтвердил сделанные выше предположения. Обнаружен перегиб при $x=12-13$, что можно сравнить с данными эксперимента [1], где перегиб наблюдали в области $x=12-15$.

Таким образом, дано объяснение экспериментально наблюдаемой для силоксана специфической форме зависимости равновесных констант макроциклизации от размеров цепи, аномальной с точки зрения выводов теории [4, 5].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
3 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. P. V. Wright, J. A. Semlyen, *Polymer*, **11**, 462, 1970.
2. J. M. Andrews, J. A. Semlyen, *Polymer*, **13**, 142, 1972.
3. M. S. Beevers, J. A. Semlyen, *Polymer*, **13**, 385, 1972.
4. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1600, 1950.
5. P. J. Flory, J. A. Semlyen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3209, 1966.

УДК 536.2:541.64

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Колупаев Б. С.

Все возрастающее применение наполненных полимерных материалов требует систематического исследования их теплофизических свойств. Как правило, чисто эмпирический подход к проблемам переноса тепла в сложных системах, какими являются наполненные полимеры, явно недостаточен. При этом наличие многочисленных эмпирических и полуэмпирических соотношений для расчета эффективного коэффициента теплопроводности гетерогенных полимерных систем λ_{ϕ} не позволяет рассмотреть корреляционную взаимосвязь между их теплофизическими характеристиками и раскрыть процессы теплопереноса в данных материалах. А между тем подобная взаимосвязь должна существовать, поскольку факторы гармоничности (теплоемкость) и ангармоничности (теплопроводность, температурный коэффициент расширения полимеров) каким-то образом связаны друг с другом. Попытаемся оценить эту взаимосвязь с учетом тех факторов, которые имеют место при введении наполнителя в полимер [1].

Рассмотрим полимерную систему, содержащую высокодисперсные наполнители, причем теплопроводность в такой гетерогенной системе обусловливается переходом тепла от частицы к частице через полимерное связующее. Учитывая при этом многообразие факторов, определяющих теплопроводность таких систем, представляет интерес рассчитать значение λ_{ϕ} с учетом теплофизических постоянных полимерной матрицы

и наполнителя, степени дисперсности частиц наполнителя, их формы и содержания в полимере.

Предположим, что возрастание температуры за счет контактной теплопроводности в направлении нормали к изотермической поверхности характеризуется усредненным градиентом температуры $\text{qrad } T$, и средний поток тепла через единицу площади исследуемой системы в данном направлении за единицу времени определяется уравнением Фурье [2]. При этом полимерная матрица в процессе теплообмена характеризуется параметрами $\lambda_{\text{п}}$, $\text{qrad } T_{\text{п}}$, а наполнитель, соответственно, λ_{n} , $\text{qrad } T_{\text{n}}$, гетерогенная полимерная система — параметрами $\lambda_{\text{эф}}$, $\text{qrad } T_{\text{c}}$.

Рассмотрим, например, систему, содержащую высокодисперсный наполнитель в виде частиц сферической формы, которые равномерно распределены в полимерной матрице и образуют кубическую упаковку. Тогда согласно уравнению Фурье для двухкомпонентной полимерной системы через поверхность, например $dx \cdot dy$, такой ячейки в направлении dz за единицу времени будет проходить количество тепла:

$$\lambda_{\text{эф}} S \text{qrad } T_{\text{c}} = \lambda_{\text{n}} S_{\text{n}} \text{qrad } T_{\text{n}} + \lambda_{\text{п}} S_{\text{п}} \text{qrad } T_{\text{п}}, \quad (1)$$

где S , S_{n} , $S_{\text{п}}$ — эффективные площади ячейки гетерогенной системы, наполнителя и полимерной матрицы соответственно.

Уравнение теплопроводности (1) допускает частное решение в виде

$$T(z, t) = \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-\frac{z^2}{4\gamma t}}, \quad (t > 0) \quad (2)$$

где $\gamma = \lambda/C\rho$; C — удельная теплоемкость; ρ — плотность.

В случае двух- или трехмерного уравнения теплопроводности допустимы также частные решения, на которых мы останавливаться не будем, поскольку это не меняет сути дела.

Тогда уравнение (1) можно представить как

$$S l C_c \rho_c e^{-\frac{l^2 C_c \rho_c}{4\lambda_{\text{эф}} t}} = S_{\text{n}} l_{\text{n}} C_{\text{n}} \rho_{\text{n}} e^{-\frac{l_{\text{n}}^2 C_{\text{n}} \rho_{\text{n}}}{4\lambda_{\text{n}} t}} + S_{\text{п}} l_{\text{п}} C_{\text{п}} \rho_{\text{п}} e^{-\frac{l_{\text{п}}^2 C_{\text{п}} \rho_{\text{п}}}{4\lambda_{\text{п}} t}}, \quad (3)$$

где l , l_{n} , $l_{\text{п}}$ — линейные размеры ячейки гетерогенной системы, наполнителя в ней и полимерной матрицы соответственно; C_c , C_{n} , $C_{\text{п}}$, ρ_c , ρ_{n} , $\rho_{\text{п}}$ — удельная теплоемкость и плотность гетерогенной системы, наполнителя и полимера соответственно.

Разложим $\exp(-z^2 C\rho/4\lambda t)$ в степенной ряд $|-z^2 C\rho/4\lambda t| < \infty$.

Тогда

$$e^{-\frac{z^2 C\rho}{4\lambda t}} \approx 1 - \frac{z^2 C\rho}{4\lambda t} + \frac{z^4 C^2 \rho^2}{32\lambda^2 t^2} - \dots \quad (4)$$

Если ограничиться первым членом ряда (4), тогда уравнение (3) будет иметь вид

$$V_c C_c \rho_c = V_{\text{n}} C_{\text{n}} \rho_{\text{n}} + V_{\text{п}} C_{\text{п}} \rho_{\text{п}}, \quad (5)$$

где V_c , V_{n} , $V_{\text{п}}$ — объем ячейки гетерогенной системы, наполнителя в ней и полимерной матрицы соответственно.

Уравнение (5) можно представить как

$$C_c = \varphi_{\text{n}} C_{\text{n}} + \varphi_{\text{п}} C_{\text{п}}, \quad (6)$$

где φ_{n} , $\varphi_{\text{п}}$ — содержание наполнителя и полимера в системе соответственно, т. е. в первом приближении для гетерогенных систем справедлив закон аддитивности теплоемкостей, что в ряде случаев и наблюдается экспериментально [3].

Однако, если в уравнении (3) ограничиться первыми двумя членами ряда (4), то

$$V_c C_c \rho_c - V_c \frac{l^2 C_c^2 \rho_c^2}{4\lambda_{\text{эфф}} t} = V_h C_h \rho_h - V_h \frac{l_h^2 C_h^2 \rho_h^2}{4\lambda_h t} + V_n C_n \rho_n - V_n \frac{l_n^2 C_n^2 \rho_n^2}{4\lambda_n t} \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет определить $\lambda_{\text{эфф}}$ гетерогенной системы типа полимер — наполнитель

$$\lambda_{\text{эфф}} = \frac{l^2 C_c^2 \rho_c}{4t \left(C_c - \varphi_h C_h - \varphi_n C_n + \frac{C_h^2 \rho_h}{4\lambda_h t} \varphi_h l_h^2 + \frac{C_n^2 \rho_n}{4\lambda_n t} \varphi_n l_n^2 \right)} \quad (8)$$

Таким образом, уравнение (8) характеризует собой взаимосвязь теплофизических характеристик вещества.

В аналитическое выражение (8) для определения $\lambda_{\text{эфф}}$ входит временной фактор t — время достижения системой определенной температуры, т. е. теплопроводность, как и другие теплофизические характеристики полимерных систем (C, ρ), носит релаксационный характер. Это позволяет с помощью определения $\lambda_{\text{эфф}} = f(t)$ вондировать структурную организацию полимерных систем.

Если предположить справедливость закона аддитивности теплоемкостей (6), то уравнение (8) можно несколько упростить

$$\lambda_{\text{эфф}} = \frac{l^2 C_c^2 \rho_c}{\frac{C_h^2 \rho_h}{\lambda_h} \varphi_h l_h^2 + \frac{C_n^2 \rho_n}{\lambda_n} \varphi_n l_n^2}, \quad (9)$$

где λ_h, λ_n — коэффициенты теплопроводности наполнителя и полимерной матрицы соответственно.

Рассмотрение аналитических зависимостей (8) или (9) показывает, что в граничных случаях при $\varphi_h = 0$ $\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_n$ и при $\varphi_n = 0$ $\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_h$. Таким образом, расчет $\lambda_{\text{эфф}}$ сводится к определению расстояния между частицами наполнителя l_n [4] и их размера ($l_n = r$, где r — радиус частицы наполнителя, при этом $l = l_n + 2r$).

В более общем случае при определении $\lambda_{\text{эфф}}$ также необходимо учитывать изменения в физических свойствах и структуре полимерной матрицы, которые обусловлены взаимодействием на границе раздела полимер — наполнитель. Суммарное изменение свойств наполненной системы по сравнению с исходным полимером происходит в результате одновременного действия ряда факторов [1], учет которых находит свое отражение в видоизменении уравнения (8)

$$\lambda_{\text{эфф}} = \frac{l^2 C_c^2 \rho_c}{4t \left(C_c - \varphi_h C_h - \varphi_n C_n - \varphi_1 C_1 + \frac{C_h^2 \rho_h}{4\lambda_h t} \varphi_h l_h^2 + \frac{C_n^2 \rho_n}{4\lambda_n t} \varphi_n l_n^2 + \frac{C_1^2 \rho_1}{4\lambda_1 t} \varphi_1 l_1^2 \right)}, \quad (10)$$

где $\varphi_1, C_1, \rho_1, \lambda_1, l_1$ — доля полимера в граничном слое, его удельная теплоемкость, плотность, коэффициент теплопроводности межфазного слоя, его толщина [1].

Рассмотрим, как полученные результаты согласуются с данными экспериментальных исследований. Исследовали теплофизические свойства (λ, C, ρ) ПВХ марки С-65, наполненного высокодисперсными порошками вольфрама, меди и железа [5]. В таблице представлены экспериментальные значения λ для систем ПВХ при 40° в функции содержания ингредиентов, а также рассчитанные по уравнениям (8) и (9). Для сравнения в таблице приведены значения композиций ПВХ, рассчитанные с помощью

$\lambda_{\text{эфф}}$ ПВХ-систем

Композиция	V_H , %	эксперимент	$\lambda_{\text{эфф}}, \text{вт}/\text{м}\cdot\text{град}$		
			по уравнениям		
			(8)	(9)	(11)
ПВХ + Cu	1	0,280	0,277	0,275	0,178
	3	0,350	0,350	0,350	0,185
	5	0,390	0,404	0,410	0,195
	9	0,465	0,485	0,515	0,225
	12	0,515	0,550	0,590	0,260
ПВХ + W	0,2	0,190	0,187	0,187	0,175
	0,4	0,230	0,215	0,217	0,176
	3,2	0,310	0,300	0,306	0,191
	7	0,380	0,390	0,405	0,213
ПВХ + Fe	8	0,345	0,380	0,395	0,220
	15	0,435	0,475	0,500	0,265

формулы Максвелла — Эйкена [6], поскольку в основе ее вывода лежат условия двухфазной модели

$$\lambda_{\text{эфф}} = \frac{2\lambda_{\text{п}} + \lambda_{\text{н}} + 2\varphi_{\text{н}}(\lambda_{\text{н}} - \lambda_{\text{п}})}{2\lambda_{\text{п}} + \lambda_{\text{н}} - \varphi_{\text{н}}(\lambda_{\text{н}} - \lambda_{\text{п}})} \lambda_{\text{п}} \quad (11)$$

Результаты расчетов, выполненные согласно уравнениям (8) и (9), привели к удовлетворительному согласию с опытными данными.

Таким образом, полученные формулы для расчета $\lambda_{\text{эфф}}$ можно рекомендовать для обработки экспериментальных данных.

Ровенский государственный педагогический
институт им. Д. З. Мануйльского

Поступила в редакцию
5 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 231.
- А. Ф. Чудновский, Теплофизические характеристики дисперсных материалов, Физматгиз, 1962, стр. 456.
- Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплопроводность линейных полимеров, «Мир», 1972, стр. 238.
- Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк, Высокомолек. соед., Б17, 844, 1975.
- Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк, Пласт. массы, 1974, № 5, 43.
- Л. Л. Васильев, Ю. Е. Фрайман, Теплофизические свойства плохих проводников тепла, «Наука и техника», 1967, стр. 217.

УДК 541.64:536.4

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ЭФФЕКТИВНОЙ
ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ РАСЧЕТЕ ВРЕМЕНИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Геворкян Э. Т., Баркова Л. В.

При разработке экспресс-методов для прогнозирования температурных характеристик полимерных электроизоляционных материалов (ЭИМ) ряд авторов [1—3] пытается использовать величину эффективной энергии активации E , которая может быть определена с помощью динамического ТГА. Среднее значение E используется для расчета рабочих температур, при которых ЭИМ могут работать длительное время, причем, как правило,