

# ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Абелиов Я. А., Арутюнов Б. А., Гужман А. А.,  
Кириллов В. Н.*

Большинство существующих теоретических концепций теплопереноса в твердых телах основывается на теории фононной теплопроводности Дебая [1]. Отличительной особенностью полимеров является наличие чрезвычайно сложного колебательного спектра и высокой дефектности структуры материала. В настоящее время расчет теплопроводности полимеров проводят в рамках различных упрощенных структурных моделей (например: модель «жемчужин» [2], модель взаимодействующих сегментов [3], сеточная модель [4], теория Бонди [5] и т. п.). Наиболее перспективной, по нашему мнению, является модель Айермана [4], позволяющая качественно, а в некоторых случаях и количественно, объяснить наиболее характерные особенности теплопереноса в полимерных материалах. Айерман исходит из представления о том, что полимер можно рассматривать как сетку, состоящую из элементарных тепловых сопротивлений внутримолекулярных химических и межмолекулярных вандерваальсовых связей. Для данной структуры уравнение Дебая для коэффициента теплопроводности принимает вид

$$\lambda = k \frac{C}{wh} u, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность;  $k$  — постоянная;  $C$  — удельная теплоемкость;  $u$  — скорость распространения упругих волн;  $w$  — межмолекулярное расстояние;  $h$  — расстояние между атомами полимерной цепи.

Используя потенциал Леннарда — Джонса для определения упругих постоянных, Айерман получил соотношение, описывающее теплопроводность полимеров

$$\lambda = k \frac{2C}{hw_{\min}} \sqrt{\frac{3\varepsilon}{m}} \sqrt{13 \left( \frac{w_{\min}}{w} \right)^{14} - 7 \left( \frac{w_{\min}}{w} \right)^8} \quad (2)$$

или

$$\frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} = \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial T} - \frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial T} - \frac{91 \left( \frac{w_{\min}}{w} \right)^6 - 28}{13 \left( \frac{w_{\min}}{w} \right)^8 - 7} \frac{1}{w} \frac{\partial w}{\partial T}. \quad (3)$$

Здесь  $\varepsilon$  — минимальная потенциальная энергия;  $m$  — масса атома;  $T$  — температура;  $w_{\min}$  — межмолекулярное расстояние, соответствующее минимальной потенциальной энергии.

Как качественное, так и количественное описание температурного коэффициента теплопроводности полимеров сопряжено с трудностями определения второго и третьего членов в правой части соотношения (3).

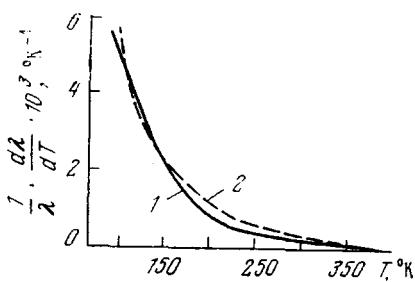
Преобразуем уравнение (3), полученное Айерманом, к более удобному виду. Учитывая то, что температурное изменение межмолекулярного расстояния много меньше температурного изменения межатомного расстояния в полимерной цепи, т. е.

$$\frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial T} \ll \frac{1}{w} \frac{\partial w}{\partial T}, \quad (4)$$

получим

$$\left( \frac{w_{\min}}{w} \right)^2 = \frac{hw_{\min}^2}{hw^2} = \frac{v_{\min}}{v} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right) = \frac{2}{w} \frac{\partial w}{\partial T} \quad (5)$$

Здесь  $v$  — удельный объем;  $v_{\min}$  — удельный объем, соответствующий минимальной потенциальной энергии;  $\beta$  — термический коэффициент расширения.



Зависимость температурного коэффициента теплопроводности для полиметилметакрилата от температуры: 1 — экспериментальные данные; 2 — результаты расчета по формуле (11)

Для аморфных полимеров температуру стеклования  $T_c$  можно принять за опорную точку, тогда

$$\gamma = \frac{\gamma_c T_c}{T} \quad (8)$$

Из экспериментальных результатов известно, что для аморфных полимеров при  $T_c$  функция  $\lambda(T)$  имеет максимум и, следовательно

$$\left. \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right|_{T_c} = 0 \quad (9)$$

Тогда из уравнения (6)

$$\gamma_c = \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial T} \right)_c \frac{1}{\beta_c} \quad (10)$$

Уравнение (6) с учетом выражений (8) и (10) преобразуется к виду

$$\frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} = \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial T} - \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial T} \right)_c \frac{\beta}{\beta_c} \frac{T_c}{T} \quad (11)$$

Проведенное для полиметилметакрилата сравнение экспериментальных данных по температурному коэффициенту теплопроводности [6] с результатами расчета по соотношению (11) (значения удельной теплоемкости и термического коэффициента расширения взяты соответственно из работ [7] и [8]) представлено на рисунке. Полученные результаты являются вполне удовлетворительными при допущениях, заложенных в основу вывода формулы (11), и погрешностях определения теплофизических характеристик материалов.

Поступила в редакцию  
29 IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, Vorträge die Kinetische Theorie, Berlin, 1914.
2. P. Lohe, Kolloid Z. und Z. für Polymere, 204, 7, 1965.
3. D. Hansen, C. Ho, J. Polymer Sci., A3, 659, 1965.
4. K. Eierman, Kolloid Z. und Z. für Polymere, 198, 5, 1964.
5. A. Bondy, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, ed J. Willey, N. Y., 1968.
6. О. А. Сергеев, Метрологические основы теплофизических измерений, Изд-во стандартов, 1972, стр. 138.
7. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972, стр. 199.
8. R. A. Halden, R. Simha, J. Appl. Phys., 39, 1890, 1968.