

Л. Н. НОВИЧЕНОК, З. П. ШУЛЬМАН

# **Т** **ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ** **СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

МИНСК · 1971

**Л. Н. НОВИЧЕНОК, З. П. ШУЛЬМАН**

# **Теплофизические свойства полимеров**

Под редакцией  
члена-корреспондента АН БССР  
**А. Г. ШАШКОВА**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА И ТЕХНИКА“  
Минск 1971**

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Новиченок Л. Н., Шульман З. П. **Теплофизические свойства полимеров.** Минск, «Наука и техника», 1971, стр. 120.

В книге излагаются основы математической и физической теории теплопроводности высокомолекулярных веществ (изотропных и анизотропных). Рассматриваются наиболее распространенные методы определения и измерения основных теплофизических характеристик (теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости). Приведены таблицы теплофизических и термодинамических свойств полимерных материалов.

Таблиц 3, иллюстраций 42, библиография — 145 названий.

Рассчитана на научных работников, инженеров, аспирантов, студентов.

Ежегодно во всем мире производятся и перерабатываются в изделия огромные количества различных высокомолекулярных веществ. Почти все технологические процессы их производства и переработки связаны с подводом или отводом тепла. Поэтому знание теплофизических свойств полимера (теплопроводности, теплоемкости, температуропроводности) необходимо для рационального выбора теплового режима переработки, направленного на повышение его эффективности и улучшение качественных показателей. С другой стороны, теплофизические свойства весьма важны для установления эксплуатационных характеристик теплоизоляционных полимеров, применяемых в ряде отраслей техники, народном хозяйстве и быту.

Работы в этой важной области на сегодня носят разрозненный характер и публикуются главным образом в отраслевых, узкоспециальных изданиях, в основном недоступных широкому кругу читателей. Следует констатировать также отсутствие систематизации имеющихся в литературе теплофизических параметров полимерных материалов.

Интерес к проблеме в настоящее время исключительно велик. С теоретической точки зрения весьма важно выяснить основные закономерности процесса теплопроводности в полимерах исходя из современных представлений о макромолекулах и надмолекулярных структурах. Только на этой основе возможно построить рациональную теорию теплопроводности высокомолекулярных веществ, правильно отражающую связь теплофизических характе-

ристик с термодинамическими, физико-химическими и реологическими факторами.

В прикладном плане крайне необходимо систематизировать методы и приборы, пригодные для надежного эффективного определения теплофизических свойств полимерных материалов. Кроме того, назрела необходимость в обобщении имеющихся литературных данных по теплофизическим свойствам наиболее распространенных полимеров. Именно такие цели поставлены авторами в данной книге.

В основу книги положены разработки и исследования, выполненные в лаборатории реофизики ордена Трудового Красного Знамени Института тепло- и массообмена Академии наук БССР, а также информация по теплофизическим свойствам, заимствованная из отечественной и зарубежной литературы.

Большую помощь в подготовке книги оказали академик АН БССР А. В. Лыков, член-корреспондент АН БССР А. Г. Шашков, профессора Г. Л. Слонимский и Г. В. Виноградов, которым авторы выражают искреннюю признательность.

Авторы приносят благодарность сотрудникам лаборатории реофизики И. Л. Свирновской, С. М. Овчинниковой, Г. В. Гнилицкому, Г. Ф. Волосюк и В. А. Маршак за помощь в подготовке и проведении отдельных теплофизических исследований.

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

### 1. СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ И КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Вещества, макромолекулы которых состоят из большого количества повторяющихся малых структурных элементов, называются полимерами. При изучении строения макромолекулы полимера наряду с определением химических характеристик элементарных звеньев, порядка их чередования и пространственного расположения большое значение имеет геометрическая форма макромолекулы. По форме макромолекул полимеры разделяются на линейные, разветвленные и сетчатые, схематическое строение которых изображено на рис. 1.

Макромолекулы линейных полимеров представляют собой длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии. Их поперечный размер в вытянутом состоянии соответствует поперечному размеру молекулы мономера, а длина в сотни и тысячи раз превышает эту величину. К линейным полимерам относятся, например, целлюлоза, натуральный каучук, казеин, полиизобутилен, полипропилен, полистирол и др.

Макромолекулы разветвленного полимера представляют собой цепи с боковыми группами, число которых может быть различным. К этой категории относятся амилопектин, гликоген и большое количество синтетических полимеров. Разветвление молекул или соединение их в пространственную сетку вносит некоторые изменения в комплекс свойств, но не меняет их по существу до тех пор, пока сохраняется достаточно длинная цепная структура. Напротив, утрата цепного строения молекул при образовании из них глобул или отдельных сеток приводит

к полной потере многих характерных для полимеров свойств. Линейной цепной макромолекуле в силу свойства гибкости присущ широкий набор конформаций (изменение положения атомных групп при соблюдении постоянства валентных углов). Реализация этого свойства гибкости цепных молекул, т. е. переход от одной конформации к другой, осуществляется не мгновенно, а с определенной скоростью. Конечная скорость изменения формы цепной макромолекулы обусловлена наличием взаимодействий между элементами цепи, требующих определен-

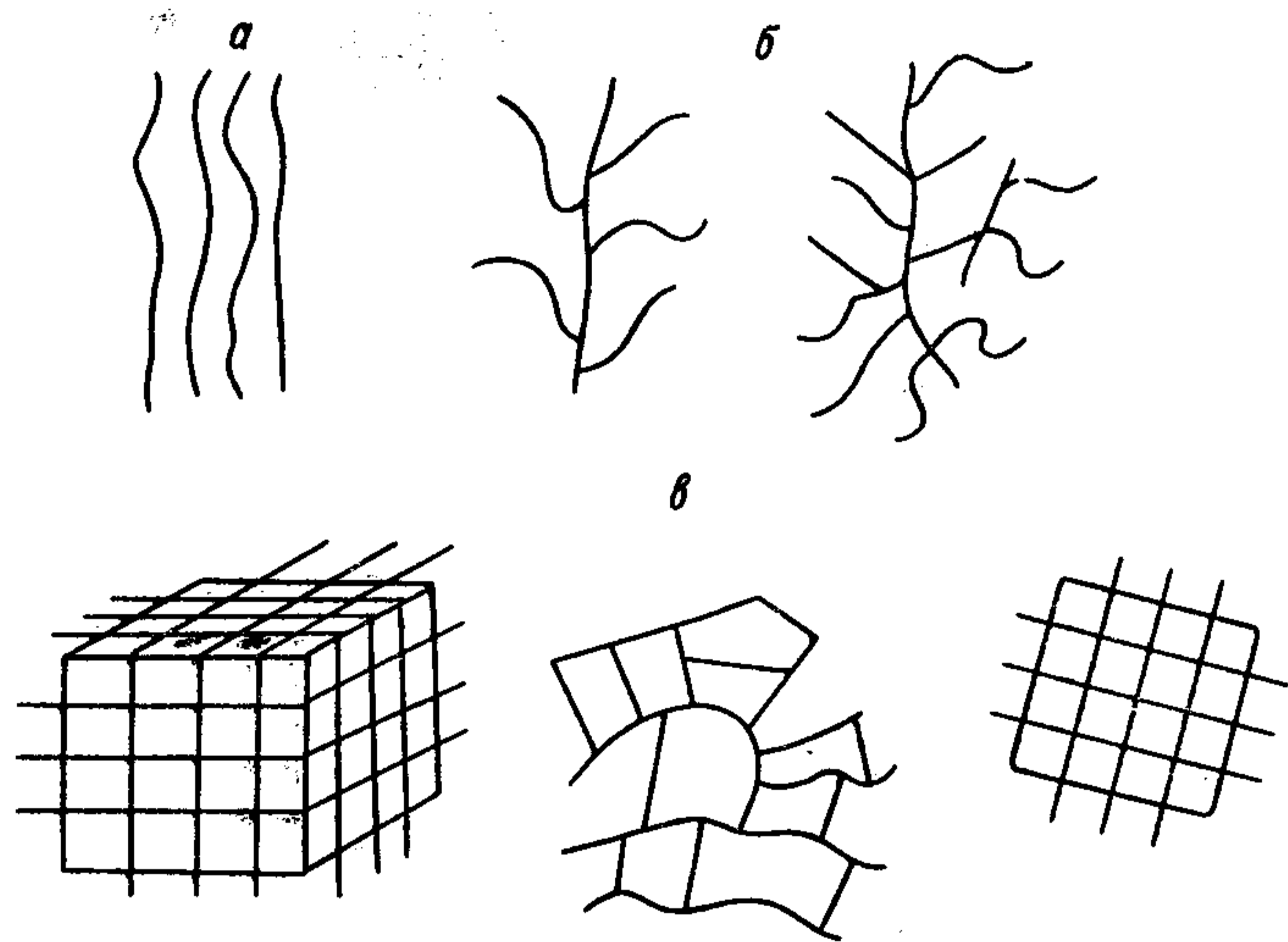


Рис. 1. Схематическое строение макромолекул полимеров:  
а—линейных; б—разветвленных; в—сетчатых

ных активационных энергий для их преодоления. Энергии активации этих процессов могут быть велики, и тогда проявление гибкости цепей окажется практически невозможным из-за исключительно замедленной вращательной кинетики. Таким образом, хотя в этом случае количество возможных конформаций очень велико, но практически цепная макромолекула будет проявлять себя как жесткое образование. Принципиальной особенностью высокомолекулярных веществ является то, что для них следует рассматривать два структурных понятия — цепную молекулу и звено (отдельную характерную группу атомов, входящих в состав большой цепи). Эти понятия выступа-

ют в ряде случаев независимо друг от друга. Такая особенность полимеров и является причиной возникновения у них весьма специфического и своеобразного комплекса свойств.

Рассмотрим вопрос о степени упорядоченности цепных макромолекул в конденсированной фазе. В случае раствора или расплава полимера цепные макромолекулы всегда сравнительно более упорядочены, чем молекулы соответствующей низкомолекулярной жидкости. Эта упорядоченность обусловлена наличием валентных связей вдоль цепи макромолекулы, не позволяющих ее отдельным частям располагаться в беспорядке, который характерен для простой жидкости, а также приводящих к некоторому взаимному упорядочению соседних макромолекул [1].

С другой стороны, любой образец полимера всегда обладает меньшей упорядоченностью, чем соответствующий низкомолекулярный кристалл. Это обусловлено существованием больших флуктуаций в цепных макромолекулах, а также значительной дефектностью кристаллических полимерных образований, вызванной трудностью правильной упаковки в решетку длинных цепных макромолекул.

Таким образом, с точки зрения упорядоченности структуры полимеры занимают промежуточное положение между обычными жидкостями и кристаллами, что обусловлено наличием в полимерах двух резко различных типов связей — вдоль цепных макромолекул и между ними.

## 2. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Существуют два пути образования структуры. Если макромолекулы достаточно гибки, то они могут сворачиваться в сферические частицы, называемые глобулами. Образование таких частиц с наименьшей поверхностью во многом аналогично формированию капли жидкости под действием сил поверхностного натяжения. Взаимное расположение отдельных участков цепной макромолекулы внутри такой глобулы беспорядочное, и почти любой полимер с глобулярной макромолекулой находится в аморфном состоянии. Так, в глобулярном состоянии находятся

обычно фенол-формальдегидные полимеры, полиэпоксиды, поливинилхлорид.

Естественно, полимер глобулярной структуры утрачивает те свойства, которые связаны с большой длиной макромолекул, и сохраняет лишь те, которые присущи молекулам или другим частицам больших размеров. Растворы глобулярных полимеров сравнительно маловязки и подчиняются закону вязкости Эйнштейна, подобно обычным коллоидным растворам. В стеклообразном состоянии они не обнаруживают явлений вынужденной высокоэластичности и поэтому хрупки. Прочность их колеблется в широких пределах в зависимости от того, насколько резко выражены границы раздела между отдельными глобулами. Если глобулы упакованы плотно, то такие полимеры прозрачны и прочны. Но при возникновении отчетливых границ раздела они мутнеют и обладают пониженной прочностью. Однако выше температуры стеклования глобулы могут разворачиваться, и тогда глобулярное строение не означает обязательного отсутствия высокоэластичных свойств полимера, хотя всегда неблагоприятно отражается на всем комплексе механических свойств.

Глобулы образуются в результате превышения сил внутримолекулярного взаимодействия над силами межмолекулярного взаимодействия. Для перехода от вытянутой формы к глобулярной молекулярная цепь должна обладать также достаточно высокой гибкостью с тем, чтобы она могла свернуться. Чем выше взаимодействие между группами атомов, входящих в макромолекулу полимера, тем более жесткая цепь может свернуться в клубок. Поэтому иногда весьма жесткие, но обладающие сильным внутримолекулярным взаимодействием макромолекулы твердых полимеров сворачиваются в клубки, тогда как более гибкие, но слабее взаимодействующие неполярные макромолекулы эластомеров чаще всего образуют развернутые структуры. Обычно развернутые макромолекулы цепи образуют линейные агрегаты — пачки цепей. Типичной особенностью этих образований является то, что их продольный размер значительно превосходит длину отдельных цепей. В каждую из таких пачек входят десятки или сотни отдельных макромолекул. Эти пачки цепей являются независимыми структурными элементами, из которых строятся затем все более сложные структуры, содержащие развернутые цепи. Если

подвижность полимерных молекул в простейших структурных образованиях-пачках невелика, то такие образования устойчивы и не изменяются при контакте со своими соседями. Они могут агрегироваться, создавая более крупные структурные образования — фибриллы, сохраняясь при этом как отдельные элементы. Это типично для полимеров, находящихся при температурах ниже температуры стеклования, с очень жесткими макромолекулярными цепями и сильным макромолекулярным взаимодействием.

### 3. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Если внутренняя структура пачек полимера образована регулярными гибкими макромолекулами, то при соответствующих термодинамических условиях в ней произойдет кристаллизация, т. е. макромолекулы в своем расположении образуют пространственную решетку. Эта пространственная решетка соответствует нашим обычным представлениям о кристаллизации, и поэтому между данными рентгеноструктурного исследования пачек и низкомолекулярных кристаллов обнаруживается много общего.

Естественно, что закристаллизовавшаяся пачка обладает границей раздела и характерным для кристаллического вещества поверхностным натяжением. Появление избыточной поверхностной энергии должно быть существенным в тонких и длинных образованиях. В результате кристаллическая пачка приобретает ярко выраженную способность складываться в «ленты», обладающие меньшей поверхностью, что происходит самопроизвольно и при этом путем многократного поворота пачки на  $180^\circ$ .

Образование вторичных структур в кристаллическом полимере не прекращается на образовании «ленты». Требование уменьшения поверхностного натяжения приводит к складыванию «лент» в плоские образования, т. е. в пластины. Такие пластины образуются путем примыкания отдельных «лент» своими плоскими сторонами друг к другу, что приводит к дальнейшему уменьшению поверхности.

Следующим актом формирования вторичных структур в кристаллическом полимере является наложение

пластин друг на друга с образованием правильного кристалла с равными по порядку величины размерами во всех трех направлениях.

Из изложенного следует, что кристаллическая фаза полимера является сложным многоступенчатым сооружением. В ней имеется много дефектов (области поворотов пачек, нерегулярности в укладке «лент», пластин), присущих только высокополимерам. Следовательно, в случае хорошей упорядоченности отдельных кристаллических областей внутри пачки при наличии дальнего порядка в укладке «лент» и даже пластин микрокристаллы полимеров следует рассматривать как весьма дефектные образования.

Наряду с «пластинчатым» механизмом образования единичных кристаллов и сферолитов существует фибриллярный тип, когда пачки расположены вдоль фибрилл.

Представленная выше картина образования единичных кристаллов является известной идеализацией реальной структуры. Обычно кристаллизация останавливается на одной из промежуточных стадий. Особое значение имеет случай, когда кристаллизация задержалась на стадии образования «лент», пластин или фибрилл. В этом случае тенденция к снятию внутренних напряжений, обусловленных наличием слишком большой поверхности структурных элементов, ведет к образованию так называемых сферолитных структур, в которых выигрыш в поверхностной энергии достигается при минимальных перестройках малоподвижной структуры кристаллического полимера.

Следует подчеркнуть, что не все макромолекулы полимера сложены в пачки. Реально наряду с пачками в полимере имеются и глобулы. Поэтому при кристаллизации пачек часть полимерного вещества, находящаяся в глобулярном состоянии, остается аморфной.

Однако когда говорят об аморфной фазе в кристаллическом полимере, то всегда имеют в виду совокупность всех неупорядоченных или слабо упорядоченных областей в таком полимере. Следовательно, суммируют глобулы, незакристаллизовавшиеся по каким-либо причинам в пачки и области поворота пачек в «лентах», и все это объединяют понятием аморфная фаза.

Таким образом, структурные критерии обычно позволяют судить о порядке и беспорядке малых структурных элементов, которые в случае малых молекул просто ими

и являются. Термодинамические же критерии чувствительны к изменению порядка в системах как малых, так и больших структурных элементов. Поэтому они совпадают со структурными критериями, когда процесс структурообразования связан с переупаковкой малых элементов, но расходятся с ними, когда происходит перегруппировка больших структурных элементов без изменения расположения малых элементов.

В результате расхождения структурных и термодинамических критериев фазового состояния одно и то же полимерное тело будет оцениваться то как кристаллическое, то как аморфное в зависимости от того, какой метод исследования будет применен.

#### 4. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

Релаксационными процессами в широком смысле слова называются протекающие во времени процессы перехода из неравновесного состояния в равновесное. Если бы переход из исходного состояния в конечное происходил мгновенно, то система всегда сохраняла бы равновесие. Если время перехода нельзя считать пренебрежимо малым, то в период перехода изменение системы отстает от изменений внешнего поля, т. е. наблюдается запаздывание реакций системы. Поэтому при периодическом увеличении и уменьшении внешнего поля такая система, запаздывая в изменении своих свойств как при нарастании поля, так и при его убывании, обнаруживает явление гистерезиса.

Существенной особенностью полимеров является то, что релаксационные процессы перегруппировки цепных макромолекул и их агрегатов под действием внешних сил протекают чрезвычайно медленно, не заканчиваясь иногда в течение многих суток и даже месяцев.

Время релаксации должно зависеть от размеров молекул, возрастая при переходе от низших гомологов к высшим. Поэтому естественно ожидать, что у полимеров, обладающих очень длинными молекулами, время релаксации должно быть очень велико, а вязкость огромна. Однако такая простая картина может соответствовать реальным соотношениям только в случае абсолютно жестких цепных макромолекул. Гибкость цепей чрезвычайно

усложняет релаксационные процессы и делает их в случае полимеров весьма специфичными.

Действительно, гибкость макромолекулы означает некоторую свободу движений ее частей. Следовательно, отдельные элементы длинной гибкой цепной макромолекулы могут перемещаться неодновременно. Ясно, что вследствие этого в макрообразце полимера наблюдается сложный релаксационный процесс, состоящий из множества простых релаксационных процессов, протекающих с различными временами релаксации.

Помимо гибкости макромолекул, усложнение релаксационных процессов в полимерах обусловлено также и ярко выраженной тенденцией макромолекул к агрегации, т. е. к образованию надмолекулярных структур. Возникновение различных по размерам, степени упорядоченности и форме элементов надмолекулярной структуры имеет непосредственным своим следствием развитие весьма разнообразных процессов перегруппировок этих элементов, а также процессов их образования, распада и внутренней перестройки. Широкий набор времен релаксации, характерный для полимеров с гибкими макромолекулами, может быть разделен на две группы времен (малых и больших) в случае полимеров с жесткими макромолекулами. В последнем случае возможно настолько медленное изменение расположения больших молекул, что практически этими процессами можно пренебречь и рассматривать такой неравновесный материал как равновесную систему.

##### 5. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И ГИБКОСТИ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

Примем за характеристику состояния полимерного тела величину деформации, развивающейся за определенное время при данной температуре и заданной величине вызывающего деформацию напряжения. Такой график получил название термомеханической кривой. Для полимеров эта зависимость имеет иной вид, чем для низкомолекулярных веществ. Они обнаруживают новое состояние вещества — высокоэластическое, которое находится между стеклообразным и вязкотекучим состоянием и проявляется в том, что в некоторой температурной области

происходит постепенное значительное изменение деформируемости полимера, т. е. имеет место довольно резкое изменение модуля упругости. При нагревании в этой области температур происходит значительное увеличение деформации, остающейся, однако, обратимой. Тело из хрупкого и твердого становится мягким и высокоэластичным.

В связи с тем, что при охлаждении полимеры отвердевают (застекловываются) в области температур, условно называемой температурой стеклования  $T_c$ , последняя получила название температуры стеклования. В области высокоэластичности деформация зависит от температуры мало, вплоть до температуры, условно называемой температурой текучести  $T_t$ . Вблизи  $T_t$  нагревание приводит к резкому росту величины деформации за счет возникновения необратимой деформации (вязкое течение). При более высоких температурах полимер течет подобно вязкой жидкости, что соответствует вязкотекучему состоянию.

Таким образом, для полимеров характерно разделение температур стеклования и текучести и возникновение между ними области температур, при которых реализуется высокоэластическое состояние. Именно это и является достаточным признаком полимерного тела, т. е. проявлением специфической особенности цепных полимерных молекул к гибкости.

При рассмотрении зависимости деформации от температуры для различных членов полимергомологического ряда линейных полимеров было обнаружено, что, начиная с некоторого молекулярного веса (характерного только для данного ряда), возникает высокоэластическое состояние, охватывающее по мере роста молекулярного веса все больший и больший интервал температур.

Как известно, у низкомолекулярных веществ величины  $T_t$  и  $T_c$  довольно близки друг к другу и изменяются одинаковым образом при переходе от одного вещества к другому. В случае полимеров зависимость этих характерных величин от молекулярного веса становится различной. Это обстоятельство обусловлено тем, что текучесть требует перемещения всей макромолекулы, какова бы ни была ее длина, а для потери твердости, т. е. возникновения высокоэластичности, достаточно перемещения отдельных участков цепных макромолекул. Следовательно, температура текучести должна повышаться с ростом длины моле-



кулы, поскольку вязкость систем как жестких, так и гибких макромолекул неизбежно тем больше, чем длиннее макромолекулы. При температуре стеклования подвижность отдельных участков гибкой цепной молекулы не может зависеть от ее полной длины, когда последняя значительно больше этих участков. Вследствие этого температура стеклования перестает зависеть от молекулярного веса, как только начинает проявляться гибкость молекулы.

Ясно, что если бы молекулы были абсолютно жесткими, то температуры стеклования и текучести всегда повышались бы по мере роста длины молекулы, оставаясь близкими друг к другу. Высокоэластическое состояние в этом случае могло бы не возникнуть. Следовательно, именно гибкость макромолекул определяет прекращение роста температуры стеклования в полимергомологическом ряду и возникновение высокоэластичности.

Отсюда возникает определение сегмента как отрезка, соответствующего молекулярному весу полимергомолога, при котором температура стеклования становится не зависящей от длины молекулы. Это определение сегмента совпадает с определением его как отрезка с таким значением молекулярного веса, при котором возникает высокоэластическое состояние.

Таким образом, величины сегментов, выраженные через степень полимеризации, могут служить для оценки гибкости молекул. Ясно, что чем жестче молекула, тем больше величина сегмента.

## 6. ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

При деформации полимера (растяжение, сжатие) возникают длительно сохраняющиеся значительные нарушения в его первоначальной структуре. Происходит изменение конформации цепных макромолекул, их взаимного расположения, а также различных форм надмолекулярной структуры. Большие изменения структуры полимеров наблюдаются в процессах развития вынужденных высокоэластических деформаций, близких к разрывным, в процессе которых происходит ориентирование макромолекул в направлении приложения внешних сил, что и влечет за собой изменение физико-химических свойств полимера.

В полимере, находящемся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии и помещенном в силовое поле, вследствие наличия больших и малых структурных элементов возможны два типа ориентации: 1) макромолекул в целом или 2) их частей [1].

Для создания ориентации частей макромолекул достаточно привести полимер в состояние высокоэластической деформации, а ориентация цепных макромолекул в целом требует перевода полимера в вязкотекучее состояние.

Процесс ориентации участков цепных макромолекул при деформации приводит к повышению их эффективной жесткости, т. е. к уменьшению подвижности частей макромолекул. Поэтому предельно ориентированный полимер с полностью выпрямленными и ориентированными макромолекулами должен оказаться застеклованным анизотропным твердым телом. При этом потеря гибкости цепи ведет всегда к одним и тем же изменениям свойств независимо от того, каким образом достигнута полная ориентация. Однако получить такой механически застеклованный полимер возможно только в условиях пониженной вязкости полимера в режиме течения, когда перемещение больших цепных макромолекул совершается достаточно легко. После того, когда достигнута полная ориентация, необходимо повысить вязкость, чтобы тепловое движение не могло дезориентировать положение молекул за достаточно большие промежутки времени. Это достигается путем понижения температуры или введением и последующим удалением пластификатора. Такая обработка полимера позволяет получить высокоориентированные образцы, расположения макромолекул в которых напоминают полимерные кристаллы. Однако такие системы являются термодинамически неустойчивыми из-за широкого спектра времен релаксации. Таким образом, в высокоэластическом состоянии полимеров получить устойчивые ориентированные структуры невозможно. В стеклообразном состоянии полимеры с очень гибкими макромолекулами оказываются хрупкими. Поэтому из аморфных полимеров с очень гибкими цепями нельзя получить устойчивое по всей структуре достаточно упругое ориентированное изделие.

У полимеров с жесткими макромолекулами подвижность больших молекул мала и образовать ориентированную структуру можно только путем растворения полиме-

ра и создания сдвигового течения раствора с последующим удалением растворителя в процессе движения или же резким его замораживанием. Ориентированные полимеры также можно получить при больших деформациях одноосного растяжения твердых полимеров. Исходный изотропный полимер при растяжении становится анизотропным. При этом как в кристаллическом, так и в стеклообразном полимерах происходит скачкообразное преобразование надмолекулярной структуры путем ее частичного или полного разрушения, распрямления макромолекул и образования новой структуры, обладающей той или иной ориентацией своих элементов [1]. Относительная устойчивость ориентированных в твердом состоянии полимеров обеспечивается при температурах ниже температуры стеклования, когда подвижность структурных элементов отсутствует.

При растяжении полимеров со сферолитной структурой происходят образование «шейки» и преобразование самих сферолитов в очень длинные волокнистые образования без потери границ между ними, когда более мелкие элементы надмолекулярной структуры не изменяются. Ориентированные полимеры обладают ярко выраженной анизотропией, проявляющейся в их механических, оптических, теплофизических и других свойствах.

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДЕФОРМАЦИИ И ДРУГИХ ФАКТОРОВ

Процесс переноса тепла в веществах зависит от их теплофизических характеристик, к которым обычно относят коэффициенты теплопроводности, температуропроводности и удельную теплоемкость.

В решениях задач теплопроводности часто встречается комплексный параметр  $b = \gamma \lambda_{ср}$ , называемый тепловой активностью материала. Все три основные теплофизические характеристики связаны между собой соотношением

$$\lambda = aср.$$

Коэффициент теплопроводности характеризует способность материала проводить тепло и измеряется в  $вт/м \cdot град$ . Для полимерных материалов коэффициент теплопроводности находится в пределах 0,03—0,8  $вт/м \cdot град$ . Этот параметр зависит в основном от структуры полимера, его пористости и влажности, а также от температуры и давления.

При нестационарных тепловых процессах скорость изменения температуры в теле характеризуется его коэффициентом температуропроводности ( $м^2/сек$ ), величина которого для полимерных материалов составляет (0,4—1,8)  $\cdot 10^{-7} м^2/сек$ .

Удельная теплоемкость вещества связана со свойством тела аккумулировать тепловую энергию и измеряется в  $дж/кг \cdot град$ .

Рассмотрим механизм переноса тепла и некоторые теории теплопроводности полимеров, а также влияние различных факторов на их теплофизические свойства в твердом состоянии, основываясь на наших работах и работах других исследователей.

## 1. МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В ПОЛИМЕРАХ

Из квантовомеханического описания атома следует, что энергия связи электрона с ядром тесно связана со средним расстоянием между ними. Каждая электронная оболочка может вместить лишь определенное число электронов, которые располагаются согласно их энергиям. В атоме любого элемента, кроме инертных газов, имеется не полностью заполненная оболочка с электронами, которые слабее, чем другие, связаны с ядром. Эти электроны называются валентными и определяют взаимодействие данного атома с другими атомами в химических реакциях.

При сближении атомов между ними может возникнуть взаимодействие. Тогда энергия системы окажется ниже суммы энергий отдельных атомов и создается термодинамически устойчивое образование. Взаимодействие, приводящее к возникновению новых связей между атомами, обусловлено только изменениями электронной структуры валентных оболочек отдельных атомов и требует дополнительной затраты энергии для образования такого устойчивого комплекса.

При рассмотрении структуры твердого тела, исходя из принципа минимума энергии системы, следует учитывать способность данного атома к образованию разных связей (ионной, металлической или ковалентной).

В полимерных веществах в основном преобладает ковалентная связь и свободные электроны почти полностью отсутствуют. Поскольку атомы в полимере связаны силами, то движение каждого атома вызывает движение других атомов. Известно, что движение атомов полимерного вещества представляется в виде коллективных колебаний всей системы атомов. Нагрев полимера приводит к увеличению амплитуды колебаний атомов. Тепло передается благодаря межатомным силам связи от более нагретой области к менее нагретой, пока все участки тела не приобретут одну общую температуру. В кристаллическом теле атомы расположены регулярно в пространстве и межатомные силы считаются упругими, а коллективные колебания принимают вид волн смещения, распространяющихся по всему объему и создающих связанные колебания отдельных атомов. С этой точки зрения тепловая энергия полимера описывается посредством энергий отдельных коллективных колебаний, а теплопроводность

представляет собой распространение энергии волнами смещения через тело, при этом колебания атомов не являются гармоническими.

Распределение волн смещений в среде определяется ее плотностью и модулями упругости. Первая характеристика определяет смещенную массу, а последние связывают восстанавливающие силы со смещениями. Если среда упругая, то ее модули упругости являются постоянными, а восстанавливающие силы строго пропорциональны смещениям. С другой стороны, для таких ангармонических систем модули упругости зависят от смещений. Если плотность и модули упругости однородны, волна смещений может распространяться в среде без потерь энергии, т. е. теплопроводность является бесконечной [2]. В действительности, существует другой механизм распространения волн, обусловленный наличием в среде областей, в которых плотности или модули упругости отличаются от их средних объемных значений и где другие волны будут рассеиваться.

Каждое колебание атома связано с волной смещений, имеющей определенную длину волн, волновое число и т. д. [3]. Энергия каждого колебания не может быть произвольной величиной, а определяется целым числом квантов [3]. Эти кванты названы фононами по аналогии с фотонами в электромагнитном излучении. Теплопроводность твердых полимеров описывается посредством фононов. Для этого вводится понятие фононных волновых пакетов, характеризующих коллективные колебания, распространяющиеся по всему телу. Волновые пакеты образуются в результате интерференции нормальных колебаний с различными частотами и длинами волн. Энергия такого фононного волнового пакета может быть локализована в некоторой части твердого тела.

В идеальном кристалле с упругими межатомными силами эти волновые пакеты распространяются через кристалл, не взаимодействуя друг с другом, но в реальных кристаллах они рассеиваются посредством различных механизмов. Обычно считается, что средняя длина свободного пробега фонона есть среднее расстояние прохождения пакета между актами рассеяния. Коэффициент теплопроводности представляется в виде

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v \bar{v} l,$$

где  $c_V$  — теплоемкость единицы объема;  $\bar{v}$  — скорость звука;  $l$  — средняя длина свободного пробега фононного пакета.

При высоких температурах фононы рассеиваются преимущественно другими фононами. С понижением температуры длина свободного пробега фонона возрастает до размеров реального кристалла. Следует отметить, что величина  $l$  ограничена рассеянием на границах только для монокристалла, а для поликристаллического вещества минимальная длина свободного пробега значительно меньше.

Для аморфного тела трудно обосновать представление о фононах, хотя поведение таких материалов согласуется с изложенной теорией. В аморфном теле отсутствует дальний порядок, поэтому можно ожидать, что рассеяние фононов на границах атомов преобладает при всех температурах.

Фононная модель теплопроводности дает вполне приемлемое качественное объяснение поведения большинства реальных тел. Однако она не в состоянии объяснить ни абсолютную величину теплопроводности, ни наблюдаемую в действительности ее температурную зависимость.

Если перенос тепла в полимерном материале осуществляется механизмом фононной проводимости, то следует различать два вида тепловых колебаний: 1) молекулы в целом; 2) молекулы низкомолекулярных примесей. Оба эти вида существенны при анализе теплопроводности.

Макромолекулы обладают определенной гибкостью, обусловленной ее способностью к вращению вокруг ординарных связей при тепловом воздействии на полимер. Тепловое движение макромолекул, их гибкость определяются именно свойствами ординарных связей. Вокруг таких связей осуществляется вращение частей молекул, заторможенное в той или иной степени, а равновесные положения этих частей относительно друг друга разделены потенциальными барьерами, как в полупроводниках. Сегментальное тепловое движение макромолекулы возможно при условии, если кинетическая энергия отдельных ее единиц сравнима с потенциалом внутреннего вращения или больше его.

В случае кристаллического полимера сегментальное тепловое движение связывают с аморфными частями. Кроме теплового движения значительных участков моле-

кул, которое проявляется при температурах выше температуры стеклования полимера, возможно движение отдельных радикалов или мономерных звеньев.

Низкомолекулярные примеси в полимерах (ионы металлов и галогенов) могут существенно влиять на процесс переноса тепла в них из-за большой подвижности электронов и ионов.

Следует также различать перенос тепла в самой макромолекуле и между макромолекулами. Установлено [4], что тепловые колебания в макромолекуле передаются значительно быстрее по главным валентностям, чем по побочным. Для межмолекулярного переноса тепла в полимере характерно существование определенного потенциального барьера (или теплового сопротивления) в передаче теплового импульса, обусловленного вандерваальсовскими силами взаимодействия. Исследования теплопроводности ориентированных полимеров обнаруживают анизотропию теплофизических свойств такого полимера [8], т. е. теплопроводность зависит от направления теплового потока.

## 2. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Существующие теории теплопроводности материалов в конденсированных состояниях для полимеров непригодны, так как их модели учитывают зависимости от молекулярного веса и ориентации молекул. Имеется ряд исследований [4—8], указывающих на увеличение теплопроводности с ростом молекулярного веса полимера и в направлении ориентации макромолекул.

Теория теплопроводности линейных аморфных полимеров основана на простой модели молекулярной структуры. Предсказание относительно влияния молекулярного веса и ориентации макромолекул на теплопроводность линейного полимера сделано на основании полученного в работе [9] хорошего соответствия теоретических и экспериментальных данных.

Рассмотрим окружение единичного сегмента в аморфной линейной высокополимерной массе. Во-первых, сегмент окружен другими сегментами на соседних молекулах, с которыми он связан только вторичными силами.





Если молекулярная диффузия пропорциональна макроскопической, то  $x_i$  увеличивается пропорционально макроскопическому расширению.

Справедливость этого положения была подтверждена в ряде работ [10—12 и др.] с аморфными высокополимерами, для которых различная степень анизотропии достигается с помощью вытяжки. Вытягивание полимера осуществляется при температурах выше температуры стеклования. Затем образец фиксируется в вытянутом состоянии благодаря охлаждению почти на 30 °С ниже температуры стеклования.

В вытянутом состоянии главные валентные связи молекулярной сетки ориентированы преимущественно в направлении деформации. По результирующей анизотропии при известной степени растяжения можно судить об анизотропии цепной структуры [13—15]. В процессах теплового расширения и теплопроводности величины межатомных и межмолекулярных сил играют значительную роль. Поэтому целесообразно оценить влияние главных и побочных валентностей по эффекту анизотропии.

На рис. 2 представлены результаты измерения теплопроводности некоторых аморфных полимеров в зависимости от относительного удлинения [11]. Обнаружено, что во всех случаях теплопроводность увеличивается в направлении растяжения и уменьшается в направлении, перпендикулярном растяжению. Особенно это сильно выражено для поливинилхлорида и поликарбоната, чем для полиметилметакрилата и полистирола. Результаты по полиметилметакрилату хорошо согласуются с данными других исследователей [16].

Интересна зависимость составляющих коэффициента теплопроводности твердого поливинилхлорида перпендикулярно и параллельно направлению растяжения в зависимости от температуры при различных степенях удлинения (рис. 3). Для аморфных полимеров эта температурная зависимость во всем исследуемом диапазоне температур весьма слаба. Температурный коэффициент теплопроводности в параллельном направлении растяжения с ростом степени удлинения возрастает: удлинение на 150% приводит к увеличению теплопроводности почти на 50%.

Снижение составляющей коэффициента теплопроводности в направлении, перпендикулярном удлинению, вы-

ражено не так сильно. С ростом степени удлинения она постепенно приближается к своему нижнему пределу, соответствующему теплопроводности плохо проводящих органических жидкостей. На рис. 4, 5 представлены относительные коэффициенты линейного расширения  $\beta_{\parallel}/\beta_0$ ,  $\beta_{\perp}/\beta_0$  и относительные коэффициенты теплопроводности  $\lambda_{\parallel}/\lambda_0$ ,  $\lambda_{\perp}/\lambda_0$  при 25 °С в зависимости от степени удлинения ( $\beta_0$  и  $\lambda_0$  характеризуют нерастянутый материал). Индекс

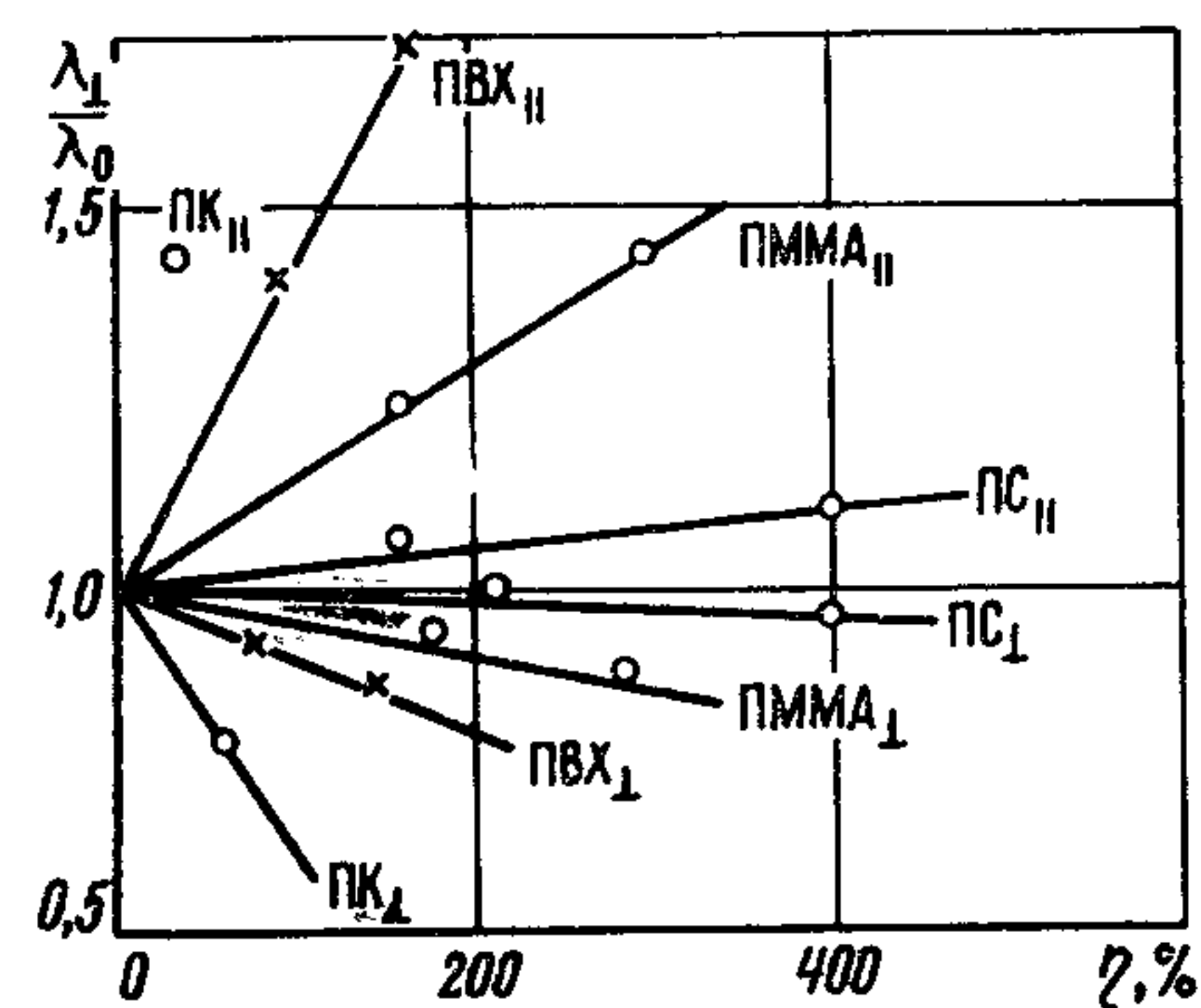


Рис. 2. Зависимость относительной теплопроводности от степени растяжения для поликарбоната (ПК), поливинилхлорида (ПВХ), полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС)

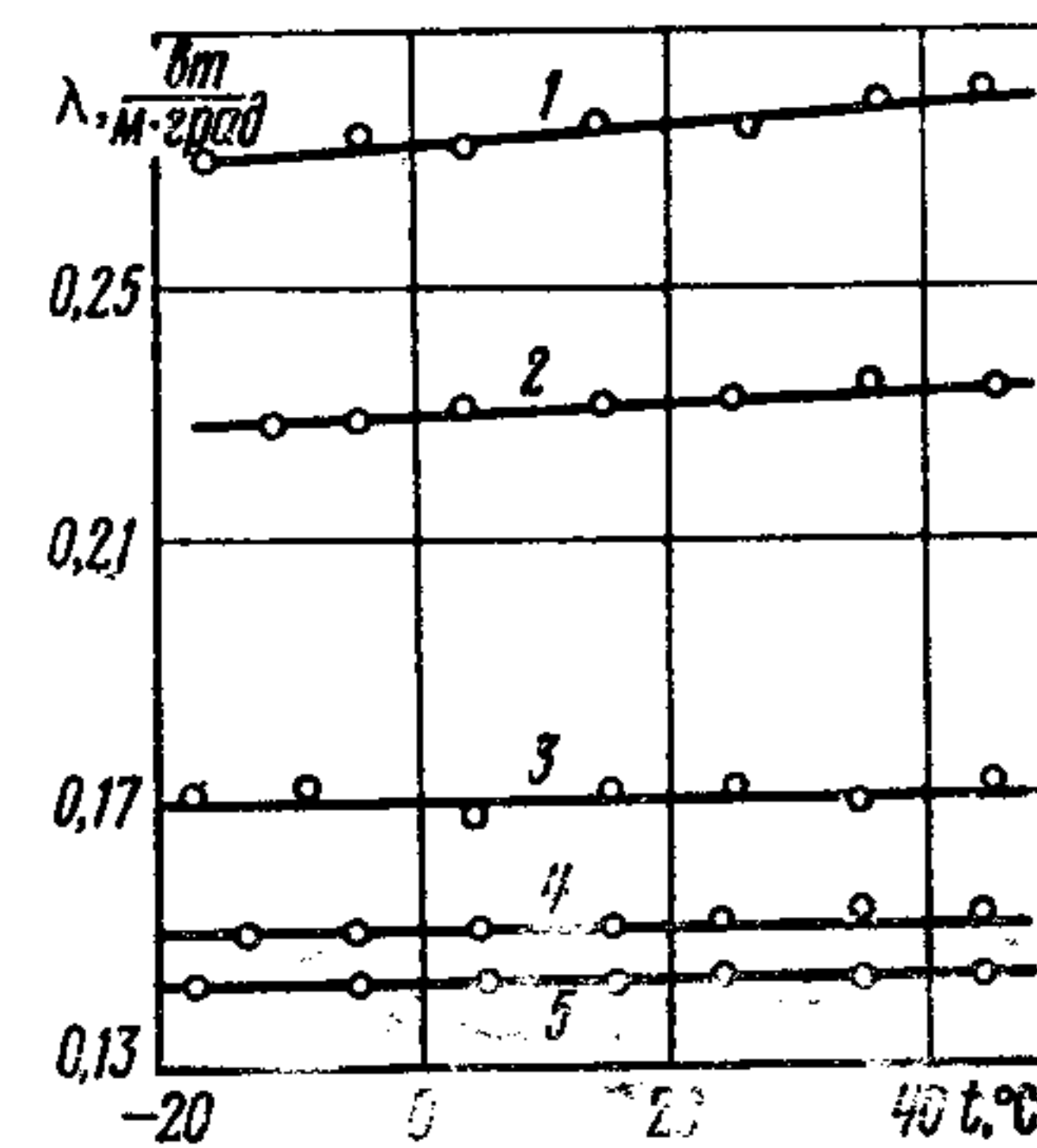


Рис. 3. Зависимость теплопроводности ПВХ от температуры при различной степени растяжения:

1 — 165% (параллельно ориентации); 2 — 85% (параллельно ориентации); 3 — неориентированного; 4 — 85% (перпендикулярно ориентации); 5 — 165% (перпендикулярно ориентации)

$\eta$  характеризует параметры в параллельных и перпендикулярных направлениях. Увеличение теплопроводности в направлении удлинения соответствует падению теплового расширения в том же направлении. Противоположная тенденция обнаруживается для тех же характеристик, но в направлении, перпендикулярном вектору удлинения, а именно снижение теплопроводности и возрастание коэффициента теплового расширения. При этом для различных полимеров соблюдается такая последовательность в интенсивности проявления указанных эффектов: поликарбонат, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, полистирол. Теплопроводность поликарбоната в направлении удлинения обозначена на рис. 2 только одной точкой для

прокатного образца. Очевидно, соответствующее значение для действительного одноосно растянутого образца будет располагаться на графике выше этой точки.

Под воздействием одноосного растяжения аморфный полимер с первоначально изотропной структурой приобретает цилиндрическую симметрию. В этом случае от растянутого образца можно ожидать тех же особенностей, какие, например, обнаруживают кристаллы гексагональной системы.

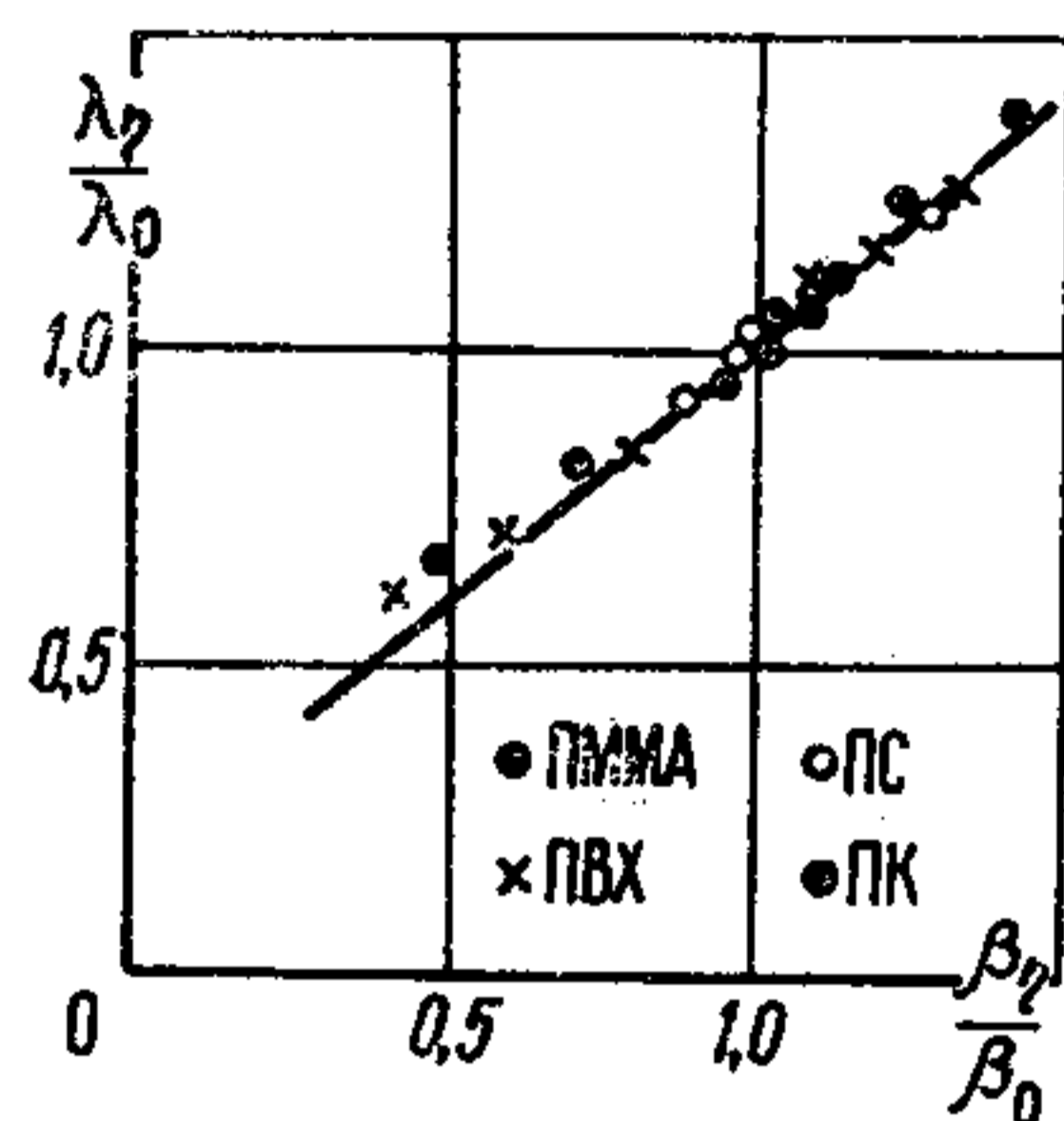


Рис. 4. Зависимость относительной теплопроводности аморфных полимеров от относительного коэффициента линейного расширения

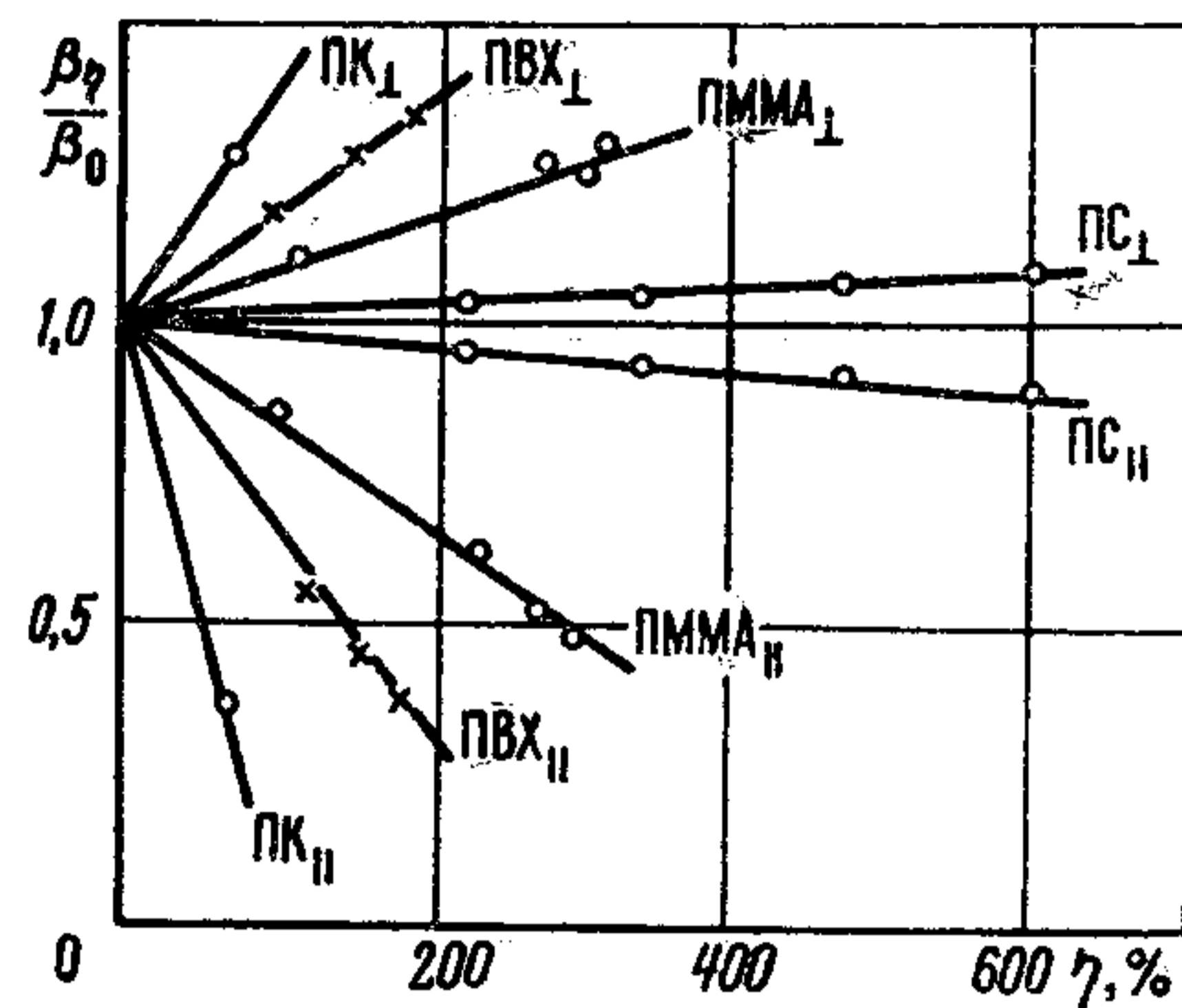


Рис. 5. Зависимость относительного коэффициента линейного расширения от степени растяжения для вытянутых полимеров

Следовательно, должны существовать три линейных коэффициента теплового расширения  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Из них два, перпендикулярные к направлению удлинения, должны быть равны друг другу. Так как кубический коэффициент теплового расширения приближенно можно считать независимым от степени удлинения, то его можно выразить соотношением

$$\beta_{\parallel} + 2\beta_{\perp} = \text{const} = \alpha_0, \quad (2.11)$$

т. е. изменение  $\beta_{\parallel}$  с увеличивающимся одноосным растяжением в 2 раза больше, чем  $\beta_{\perp}$ , что согласуется с рис. 5. Так как в изотропном материале кубический коэффициент расширения  $\alpha_0$  с достаточно хорошей степенью при-

ближения можно полагать втрое больше линейного коэффициента расширения  $\beta_0$ , то зависимость (2.11) можно представить в виде

$$\frac{1}{3}(\beta_{\parallel} + 2\beta_{\perp}) = \beta_0. \quad (2.12)$$

Проверка этой зависимости приведена в табл. 1, где сравниваются вычисленные по формуле (2.12) величины  $\beta_0$  расч с измеренным для недеформированного материала со значением  $\beta_0$ , при этом расхождение не превышает 1%.

Некоторую долю обнаруженного эффекта теплопроводности можно объяснить с помощью простых модельных представлений [17]. Выделим мысленно элементарный изотропный объем из малой области (микрообласти) с идеально параллельными цепями таким образом, чтобы одинаковые длины цепей были ориентированы в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Тепловое расширение, как отмечалось выше, происходит в направлении молекулярных цепей. Следовательно, в изотропном образце коэффициент теплопроводности  $\lambda_0$  будет составлять  $1/3$ , а коэффициент теплопроводности в объеме —  $2/3$ . Отсюда следует

$$\frac{1}{\lambda_0} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\lambda_1} + \frac{2}{\lambda_2} \right). \quad (2.13)$$

Для растянутого образца только часть микрообласти будет дополнительно ориентироваться в направлении рас-

Таблица 1

Материал	Степень растяжения, %	Коэффициент линейного растяжения $10^{-5}, ^\circ\text{C}^{-1}$				Теплопроводность, $\frac{\text{вт}}{\text{м}\cdot\text{град}}$			
		$\beta_{\parallel}$	$\beta_{\perp}$	$\beta_0$	$\beta_0$ расч	$\lambda_{\parallel}$	$\lambda_{\perp}$	$\lambda_0$	$\lambda_0$ расч
Полистирол	400	7,35	7,98	7,77	7,74	0,173	0,154	0,160	0,163
Полиметилметакрилат	157	5,59	8,58	7,59	7,59	0,238	0,182	0,200	0,197
Поливинилхлорид	275	4,07	9,30	7,56	7,59	0,280	0,168	0,195	0,197
Поликарбонат	85	4,45	7,68	6,61	6,63	0,218	0,149	0,168	0,168
	165	2,44	8,63	6,57	6,63	0,279	0,139	0,167	0,168
	67	2,31	8,25	6,27	6,25	—	0,184	—	0,234



тяжения. Степень ориентации можно определить следующим образом:

$$\eta = \frac{n}{n_0}, \quad (2.14)$$

где  $n$  — число дополнительно ориентированных областей;  $n_0$  — общее число областей.

Таким образом, определенная степень ориентации изменяется от нуля (для изотропного материала) до  $2/3$  (для полностью ориентированного).

Для растянутого образца измеренные коэффициенты теплопроводности  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$  можно выразить через  $\eta$  по формулам

$$\frac{1}{\lambda_{\parallel}} = \frac{\frac{1}{3} + \eta}{\lambda_1} + \frac{\frac{2}{3} - \eta}{\lambda_2}. \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{\lambda_{\perp}} = \frac{\frac{1}{3} - \frac{1}{2}\eta}{\lambda_1} + \frac{\frac{2}{3} + \frac{1}{2}\eta}{\lambda_2}. \quad (2.16)$$

Величины  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  после подстановки из (2.15), (2.16) в (2.13) дают

$$\frac{1}{\lambda_0} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\lambda_{\parallel}} + \frac{2}{\lambda_{\perp}} \right). \quad (2.17)$$

Соотношение (2.17) подвергалось экспериментальной проверке (см. табл. 1). Отклонение расчетных и экспериментальных величин составляет менее 2%. Из рис. 3—5 видна тесная связь между анизотропией коэффициентов теплопроводности и теплового расширения.

На рис. 4 представлена связь относительных коэффициентов линейного расширения  $\beta_{\eta}/\beta_0$  и обратных величин относительного коэффициента теплопроводности  $\lambda_0/\lambda_{\eta}$ . Следовательно, данные измерений можно обобщить одной кривой, в частности, следующей линейной зависимостью:

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_{\eta}} = 0,8 \frac{\beta_{\eta}}{\beta_0} + 0,2. \quad (2.18)$$

Формула (2.18) на основе модельных представлений [17] была экспериментально обоснована и подтверждена в работе [11].

Особый интерес представляет вопрос, почему величины эффектов анизотропии для исследованных веществ так сильно различаются при одинаковых степенях растяжения.

Очевидно, растянутый образец не будет обладать никакой анизотропией, если ее не проявляют отдельные сегменты цепей. Допустим приближенно, что аморфные полимеры образованы из одинаковых молекулярных клубков. Тогда одни и те же удлинения должны характеризоваться примерно одинаковыми степенями ориентирования молекулярных цепей. Различные величины отмеченных эффектов анизотропии исследованных веществ в силу этих соображений в первую очередь связаны с собственной анизотропией сегментов цепи. В приведенных выше исследованиях совершенно отчетливо проявляется одна тенденция: чем больше (длиннее, крупнее) боковые группы главной цепи, тем меньше эффекты анизотропии.

Количественный анализ этих проблем можно построить на теории Куна и Грюна [13], основанной на оптической поляризуемости растянутых полимерных цепей. Согласно этой теории, для поляризуемости в направлении растяжения должна быть справедлива зависимость

$$\rho_{\parallel} = N \left[ \frac{n}{3} (\alpha_1 + 2\alpha_2) + \frac{2}{15} (\alpha_1 + \alpha_2) \frac{\bar{h}^2}{nl^3} \left( \xi^2 - \frac{1}{\xi} \right) \right], \quad (2.19)$$

а в направлении, перпендикулярном растяжению,

$$\rho_{\perp} = N \left[ \frac{n}{3} (\alpha_1 + 2\alpha_2) - \frac{1}{15} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\bar{h}^2}{nl^3} \left( \xi^2 - \frac{1}{\xi} \right) \right], \quad (2.20)$$

где  $N$  — число цепей;  $n$  — число сегментов в одной цепи;  $l$  — длина сегмента цепи;  $\bar{h}^2$  — среднее квадратичное расстояние между концами цепи;  $\xi$  — относительное удлине-

ние ( $\xi = 1 + \eta$ );  $\alpha_1, \alpha_2$  — поляризуемость сегментов цепи параллельно ( $\parallel$ ) и перпендикулярно ( $\perp$ ) главной цепи соответственно.

Если сопоставить теперь компоненты поляризуемости  $p$  через соответствующие составляющие удельного теплового сопротивления  $1/\lambda$  (и соответственно  $\alpha_1, \alpha_2$  через  $1/\lambda_{1,2}$ ) из уравнения (2.13), то после подстановок (2.19) в (2.10) получим соотношение

$$\frac{1}{\lambda_{\parallel}} - \frac{2}{\lambda_{\perp}} = Nn \left( \frac{1}{\lambda_1} + \frac{2}{\lambda_2} \right) = \text{const}, \quad (2.21)$$

независимое от степени удлинения и, как уже отмечалось, хорошо подтверждаемое экспериментальными измерениями. Если провести расчеты для линейных коэффициентов растяжения  $\beta_{\parallel}$  и  $\beta_{\perp}$ , то снова придем к уравнению (2.11).

Для частично кристаллических полимеров можно получить заметную анизотропию теплопроводности. В предыдущих опытах полиэтилен подвергался раскатыванию на 175%. При этом в области температуры 25 °C теплопроводность в направлении вальцевания оказалась равной  $\lambda_{\parallel} = 0,88$  вт/м·град, а в направлении, перпендикулярном вальцеванию,  $\lambda_{\perp} = 0,28$  вт/м·град, тогда как в изотропном состоянии (до вальцевания)  $\lambda_0 = 0,33$  вт/м·град.

#### 4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Температурные воздействия на полимерные материалы существенно сказываются на их физических свойствах. Тепловые колебания сегментов и звеньев макромолекул приводят к нарушению упорядоченности последних, т. е. к уменьшению степени кристалличности, и, следовательно, увеличению концентрации аморфной фазы.

Имеются существенные различия между теплопроводностью аморфных и частично кристаллических полимеров. В аморфных полимерах происходит излом кривой теплопроводности [16, 18] при температуре стеклования. Этот излом отмечается также в экспериментальных работах [19, 20].

Для выяснения причины воспользуемся моделью [21], справедливой для всех аморфных веществ. Можно показать, что в аморфных веществах любая связь между соседними атомами эквивалентна тепловому сопротивлению; назовем его элементарным тепловым сопротивлением  $R_t$ . Тепловое сопротивление макроскопического аморфного образца состоит из сетки элементарных тепловых сопротивлений, в точках соединения которых находятся атомы. Элементарное тепловое сопротивление зависит от сил связи, которые уменьшаются с увеличением энергии связи  $E_B$ . Поэтому главная валентность, например, эквивалентна малому тепловому сопротивлению. Существует [21] соотношение

$$R_t = \frac{\sqrt{\frac{m_a}{E_B}}}{Ac_a}$$

где  $m_a$  — среднее арифметическое масс двух атомов, соединенных связями;  $c_a$  — теплоемкость атома;  $A = 1$ .

Аморфные высокополимеры проявляют большее тепловое расширение выше температуры стеклования и меньшее ниже этого физического порога; именно это обстоятельство является решающим в объяснении излома на кривой зависимости объема от температуры при температуре стеклования. Энергия связи зависит от расстояния между двумя атомами. Следовательно, излом кривой объем — температура должен проявляться через энергию связи и на кривой теплопроводности.

Показано [21], что теплопроводность аморфных высокополимеров в основном определяется природой связей Ван-дер-Ваальса. Из уравнения для сил связей Ван-дер-Ваальса можно вывести следующее соотношение между изломом в теплопроводности и кривой температура — объем:

$$\Delta \left[ \left( \frac{1}{\lambda} \right) \left( \frac{d\lambda}{dT} \right) \right] = -5,8\Delta\alpha, \quad (2.22)$$

где  $\Delta \left[ \left( \frac{1}{\lambda} \right) \left( \frac{d\lambda}{dT} \right) \right]$  — приращение относительного температурного коэффициента теплопроводности;  $\Delta\alpha$  — приращение коэффициента объемного расширения при переходной температуре второго порядка. Соотношение (2.22) не зависит

Таблица 2

Материал	$\Delta \left( \frac{1}{\lambda} \right) \left( \frac{d\lambda}{dT} \right), \%$	
	измеренные	вычисленные
Натуральный каучук	-1,6	
	-1,6	
Полиизобутилен	-1,5	
Атактический полипропилен	-1,7	-1,74
ПВХ+40 % пластификата	-1,7	
ПВХ+20 % пластификата	-1,2	
ПВХ+10 % пластификата	-1,3	
Полихлортрифторэтилен	-1,3	

от природы вещества и температуры. В табл. 2 приведены расчетные и экспериментальные данные приращения относительного температурного коэффициента теплопроводности, которые удовлетворительно согласуются между собой (вычисленное значение справедливо для всех указанных полимеров).

Зависимость теплопроводности частично кристаллических полимеров оказывается неодинаковой для различных веществ данного класса. По этому признаку различаются два типа полимеров: для одних теплопроводность уменьшается с увеличением температуры (полиэтилен, полиоксиметилен), а другие проявляют обратную тенденцию (изотактический полипропилен, полихлортрифторэтилен, политетрафторэтилен).

Теплопроводность некоторых образцов из полиэтилена различной плотности представлена на рис. 6. Она возрастает с увеличением плотности и, следовательно, с повышением степени кристалличности. Более того, оказывается различной и форма кривых. Такое поведение может быть объяснено при помощи двухфазной модели, для которой аморфные и кристаллические области имеют различные теплопроводности, аддитивные в частично кристаллическом образце, как в смеси. Теплопроводность двухкомпонентного материала может быть определена из измерений частично кристаллических образцов. Для смесей используется соотношение Максвелла [22]

$$\lambda = \frac{2\lambda_a + \lambda_k + 2\gamma(\lambda_k - \lambda_a)}{2\lambda_a + \lambda_k - \gamma(\lambda_k - \lambda_a)} \lambda_a, \quad (2.23)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность частично кристаллического образца;  $\lambda_k, \lambda_a$  — теплопроводность кристаллической и аморфной фаз соответственно;  $\gamma$  — степень объемной кристалличности.

Из кривых теплопроводности двух частично кристаллических образцов (степень кристалличности которых известна) теплопроводность двух фаз может быть вычислена из уравнения (2.23).

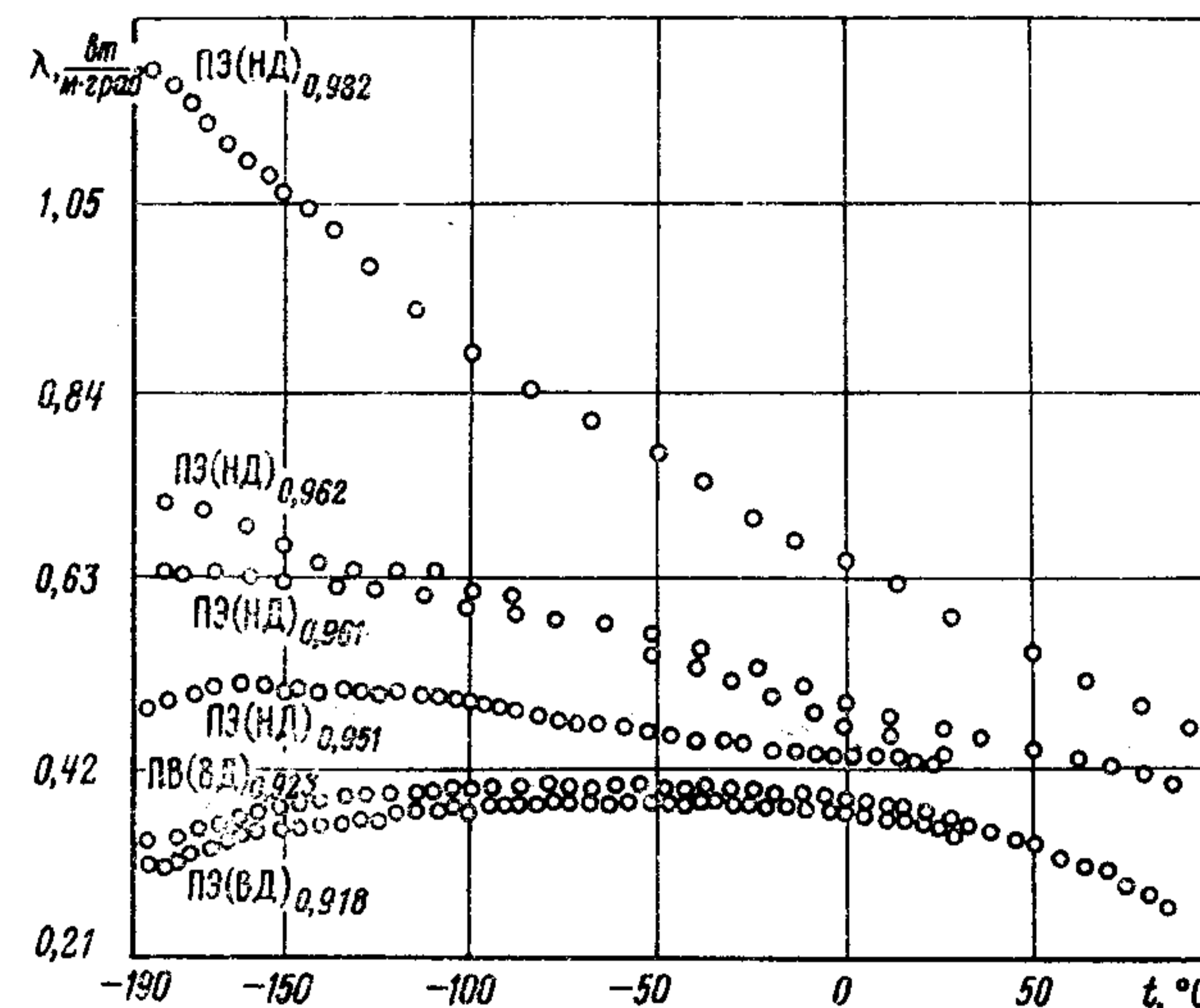


Рис. 6. Температурная зависимость теплопроводности полиэтилена НД и полиэтилена ВД (число в индексе означает плотность образца)

Теплопроводность кристаллической фазы полиэтилена уменьшается с увеличением температуры. На рис. 7 представлена температурная зависимость теплопроводности аморфной фазы полиэтилена. Было найдено [21], что при  $t = -20^\circ\text{C}$  теплопроводность аморфного полиэтилена имеет перегиб, так как при этой температуре наблюдается излом на кривой объем — температура.

Температурная зависимость обратной теплопроводности кристаллической фазы полиэтилена, выраженная прямой линией, приблизительно проходящей через абсолютный нуль, показана на рис. 8. Таким образом, теплопроводность кристаллического полиэтилена подчиняется закону  $T^{-1}$ , полученному Эйкенем [23] для низкомолекулярных кристаллов.

Для иллюстрации второго типа поведения частично кристаллических полимеров на рис. 9 представлены данные по теплопроводности двух образцов из полиэтилен-терафталата различной плотности и степени кристалличности. Измеренные величины теплопроводности нанесены на график кружками.

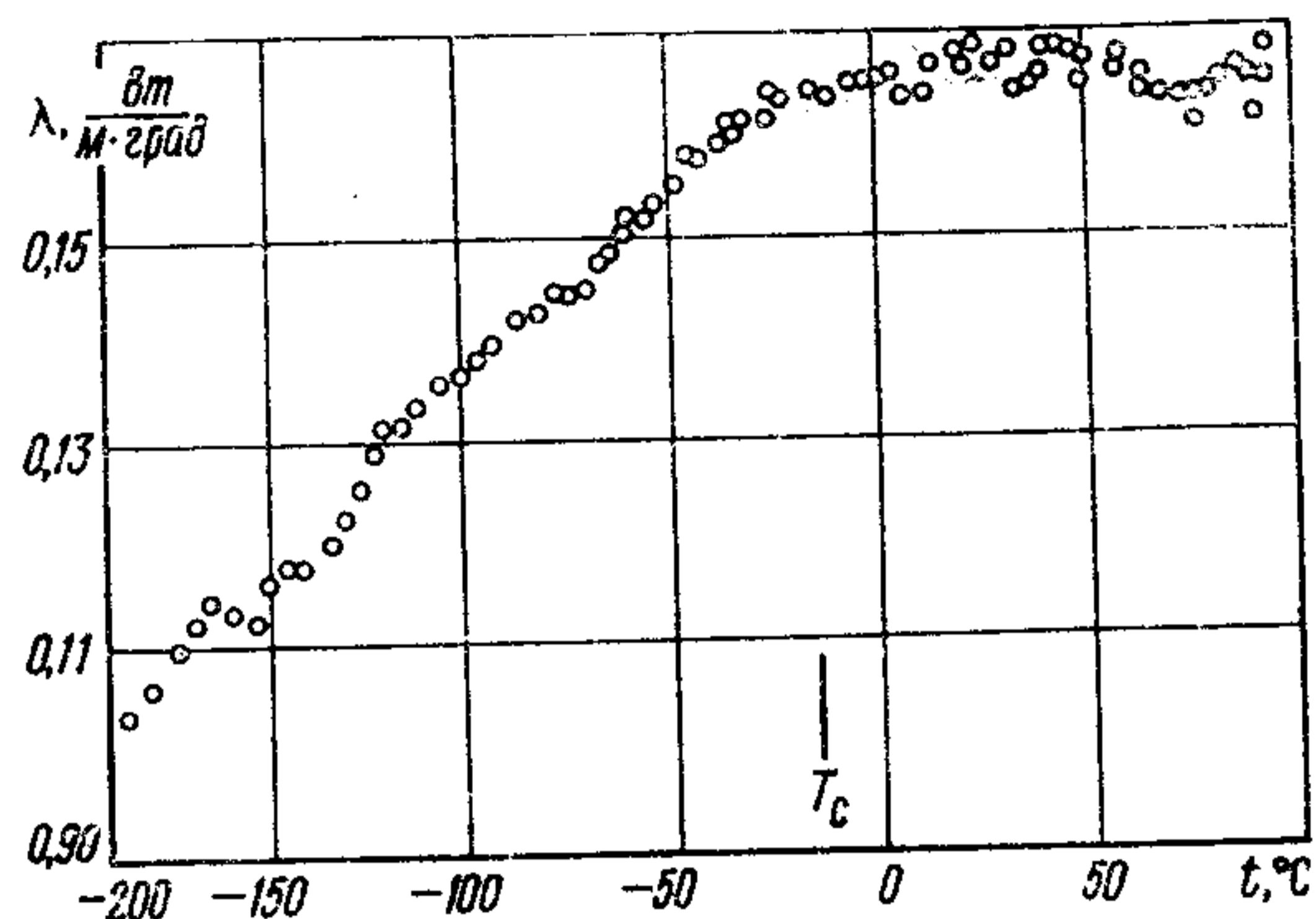


Рис. 7. Температурная зависимость теплопроводности полиэтилена в аморфной фазе

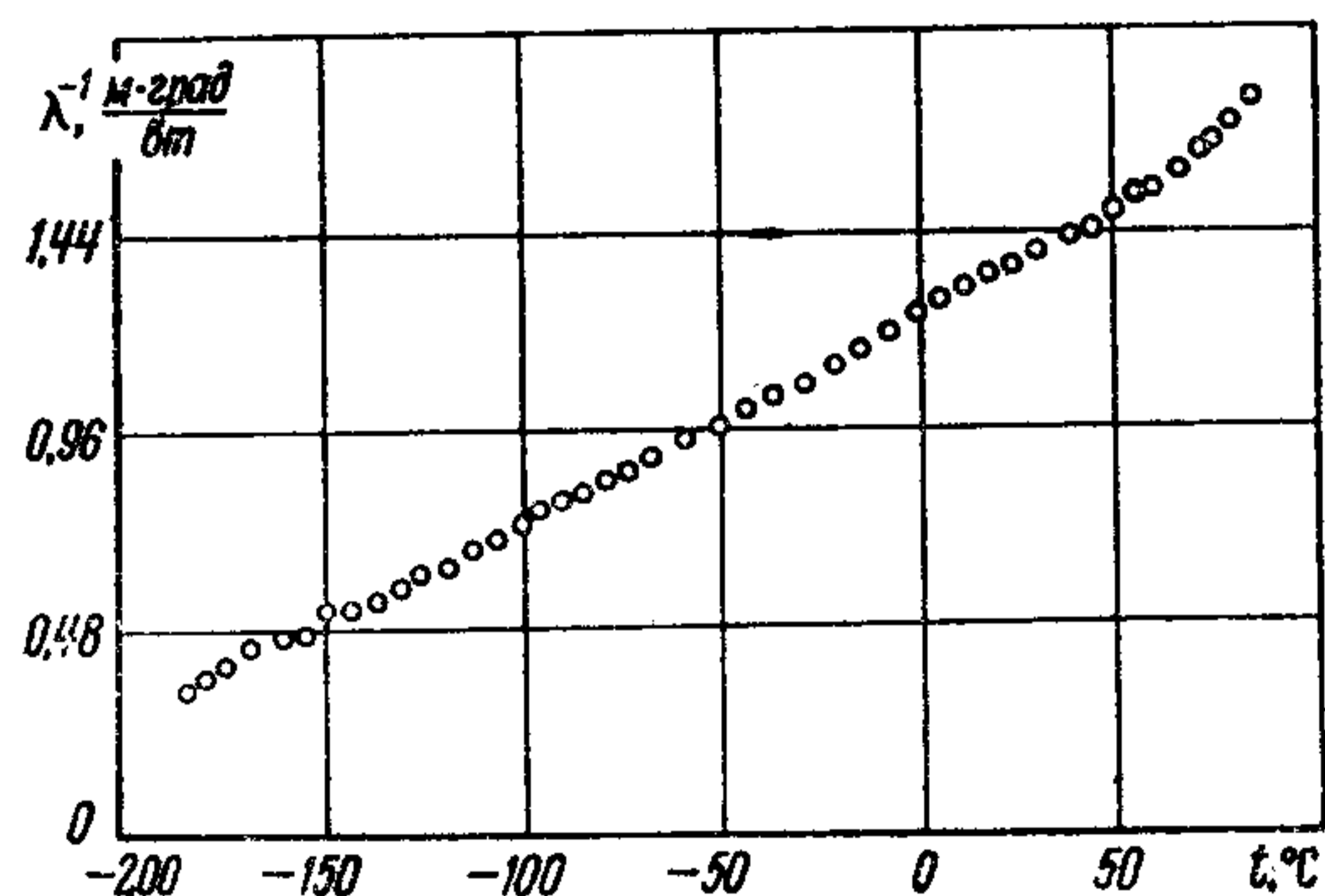


Рис. 8. Температурная зависимость обратной теплопроводности кристаллической фазы полиэтилена

Образец меньшей плотности был почти полностью аморфным, другой — наполовину кристаллическим. Из измеренных величин были вычислены исходя из уравнения (2.23) теплопроводность в аморфной  $\lambda_a$  (крестики) и в кристаллической  $\lambda_k$  (кружки) фазах.

Теплопроводность кристаллической фазы полиэтилен-терафталата в противоположность теплопроводности полиэтилена увеличивается с повышением температуры подобно теплопроводности аморфной фазы ниже температуры стеклования.

Теплопроводность кристаллической фазы полиэтилен-терафталата (и всех других веществ второго типа) может быть описана при помощи сетки элементарных тепловых сопротивлений, что справедливо для аморфных веществ.

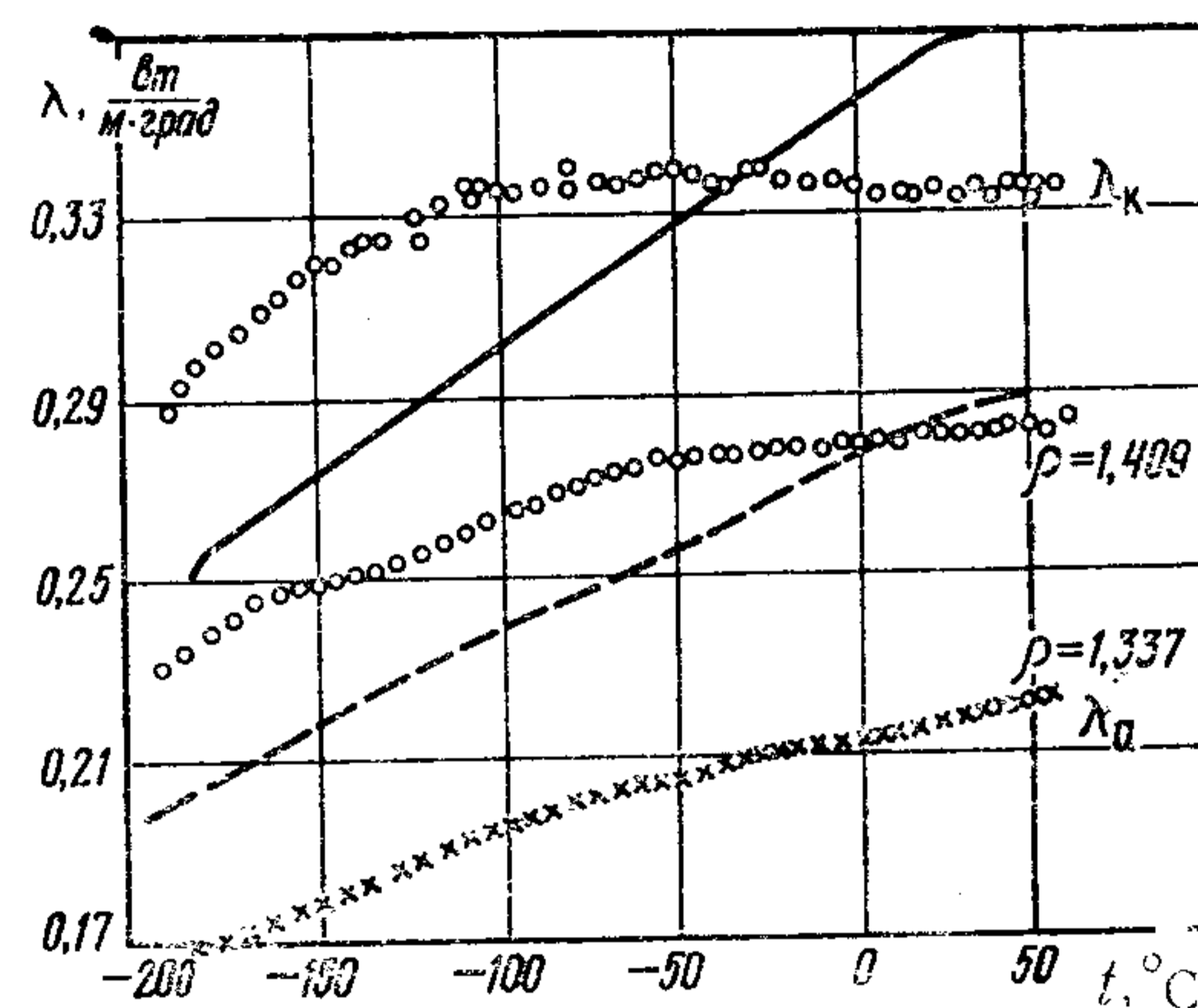


Рис. 9. Температурная зависимость теплопроводности полиэтилен-терафталата

Более высокая теплопроводность кристаллической фазы, как было найдено [21], вызвана ее повышенной плотностью, и поэтому более высокой является и постоянная энергия связей. Выведенное соотношение количественно описывает эту зависимость

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = 5,8 \frac{d\rho}{\rho}, \quad (2.24)$$

где  $d\lambda/\lambda$  — относительное изменение теплопроводности;  $d\rho/\rho$  — относительное изменение плотности.

При помощи уравнения (2.24) была вычислена теплопроводность кристаллической фазы полиэтилен-терафталата из теплопроводности аморфной фазы (кривая  $\lambda_a$ ) и плотности двух фаз. Вычисленная теплопроводность нанесена на рис. 9 сплошной линией, которая удовлетворительно согласуется с кривой.

Следует заметить, что уравнение (2.24) также справедливо для гетерогенных частично кристаллических образцов, а именно теплопроводность частично кристаллических образцов может быть вычислена по величинам плотности аморфной или кристаллической фаз.

Таким методом была рассчитана теплопроводность частично кристаллического образца из кривой аморфного вещества (см. рис. 9, штриховая кривая).

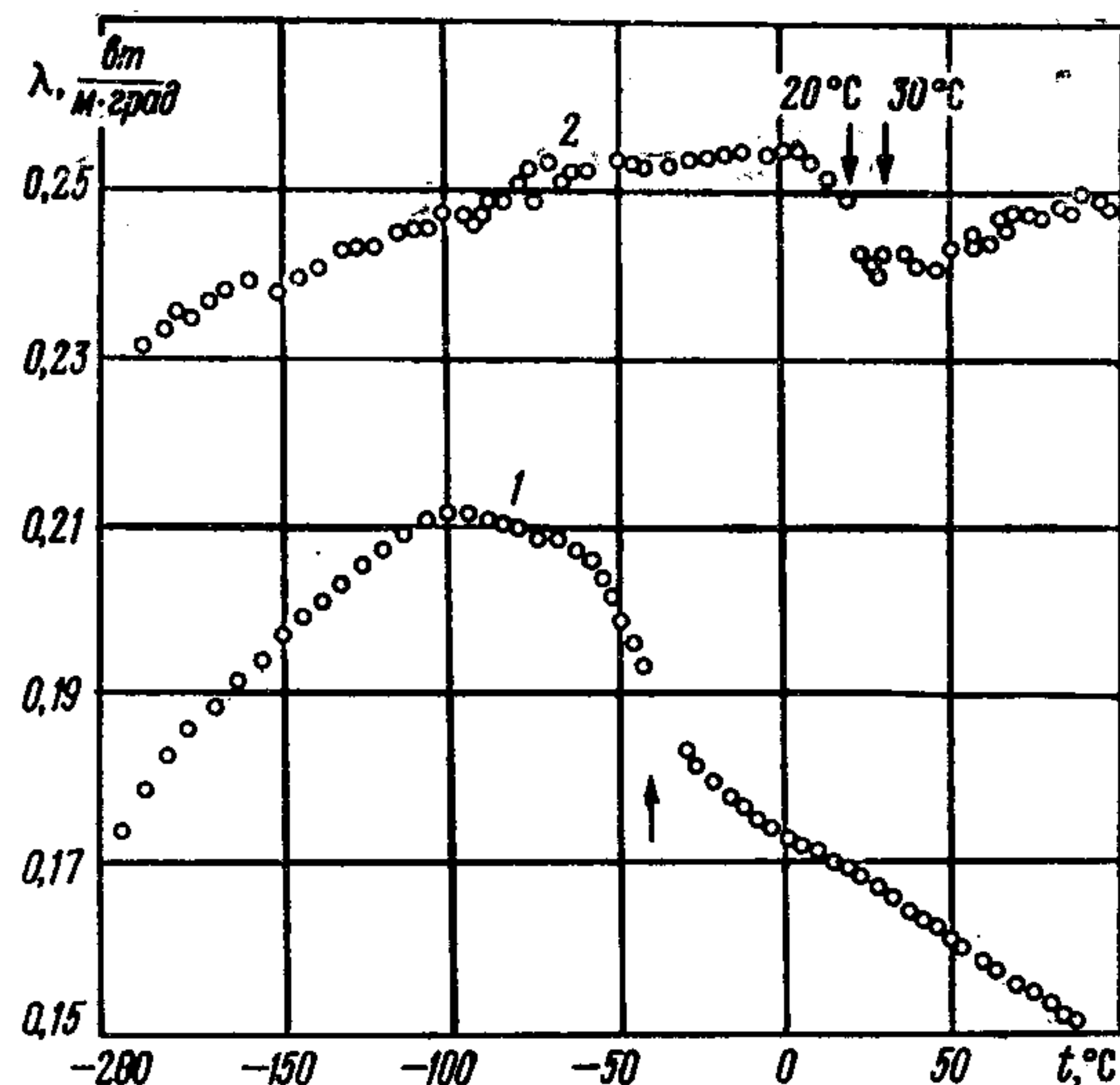


Рис. 10. Температурная зависимость теплопроводности:

1—силиконовой резины; 2—политетрафторэтилена

Уравнение (2.24) также позволяет объяснить теплопроводность в точках перехода первого порядка. На рис. 10 изображена температурная зависимость теплопроводности силиконовой резины и политетрафторэтилена. Резкое уменьшение теплопроводности силиконовой резины ниже  $-40^\circ\text{C}$  вызвано появлением кристаллических областей. Форма кривой в этом температурном диапазоне подобна кривой степени кристалличности [24], как можно было ожидать из уравнения (2.24).

В работе [9] приводится зависимость удельного объема  $V$  и степени кристалличности  $\gamma$  от температуры:

$$V = \gamma V_k + (1 - \gamma) V_a. \quad (2.25)$$

Тогда аналогично для теплопроводности имеем

$$\lambda = \gamma \lambda_k + (1 - \gamma) \lambda_a, \quad (2.26)$$

где индексы к и а относятся к кристаллической и аморфной фазам соответственно.

Используя выражение (2.26), были вычислены значения теплопроводности кристаллической фазы полиэтилена на основе измеренных значений теплопроводности и экстраполяционных данных теплопроводности расплавленного полиэтилена. Зависимость вычисленных значений  $\lambda_k$  от обратной температуры, представленная на рис. 10, оказалась линейной, что согласуется с фононной теорией теплопроводности кристаллических диэлектриков. По-видимому, для идеального кристаллического полиэтилена характер теплопроводности такой же, как и для неполимерных кристаллов диэлектрика. Для не полностью кристаллизованного полиэтилена соотношение между теплопроводностью и удельным объемом может быть установлено посредством понятия процентной кристалличности. Одинаковые результаты были получены для трех других образцов полиэтилена с различным молекулярным весом [24].

Измерения теплопроводности полиэтилена, политетрафторэтилена, поливинилхлорида, полихлортрифторэтилена и полиэтиленотерафталата в диапазоне температур от  $-180$  до  $+90^\circ\text{C}$  [25] подтверждают замеченную выше закономерность увеличения теплопроводности с повышением степени кристалличности полимера, выявленную квазистационарным методом.

В области перехода из низкомолекулярного в высокомолекулярное вещество наблюдается увеличение теплопроводности с ростом коэффициента полимеризации, т. е. с возрастанием числа полимерных молекул в единице объема.

Выведено следующее соотношение [26] между коэффициентами теплопроводности  $\lambda$  и средним числом  $\rho$  коэффициента полимеризации:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} \left( 1 + \frac{\text{const}}{\rho} \right), \quad (2.27)$$

где  $\lambda_0$  — коэффициент теплопроводности полимеров с самым высоким коэффициентом полимеризации.

Выражение (2.27) устанавливает линейную связь между  $\lambda$  и  $\bar{p}$ , однако результаты исследования [32] на примере полидиметилсилоксана и полиэтиленгликоля этого не подтверждают (рис. 11).

Предложена новая модель [27] для вычисления теплопроводности по известному коэффициенту полимеризации, которая учитывает размещение молекулярных цепей в полимерных расплавах.

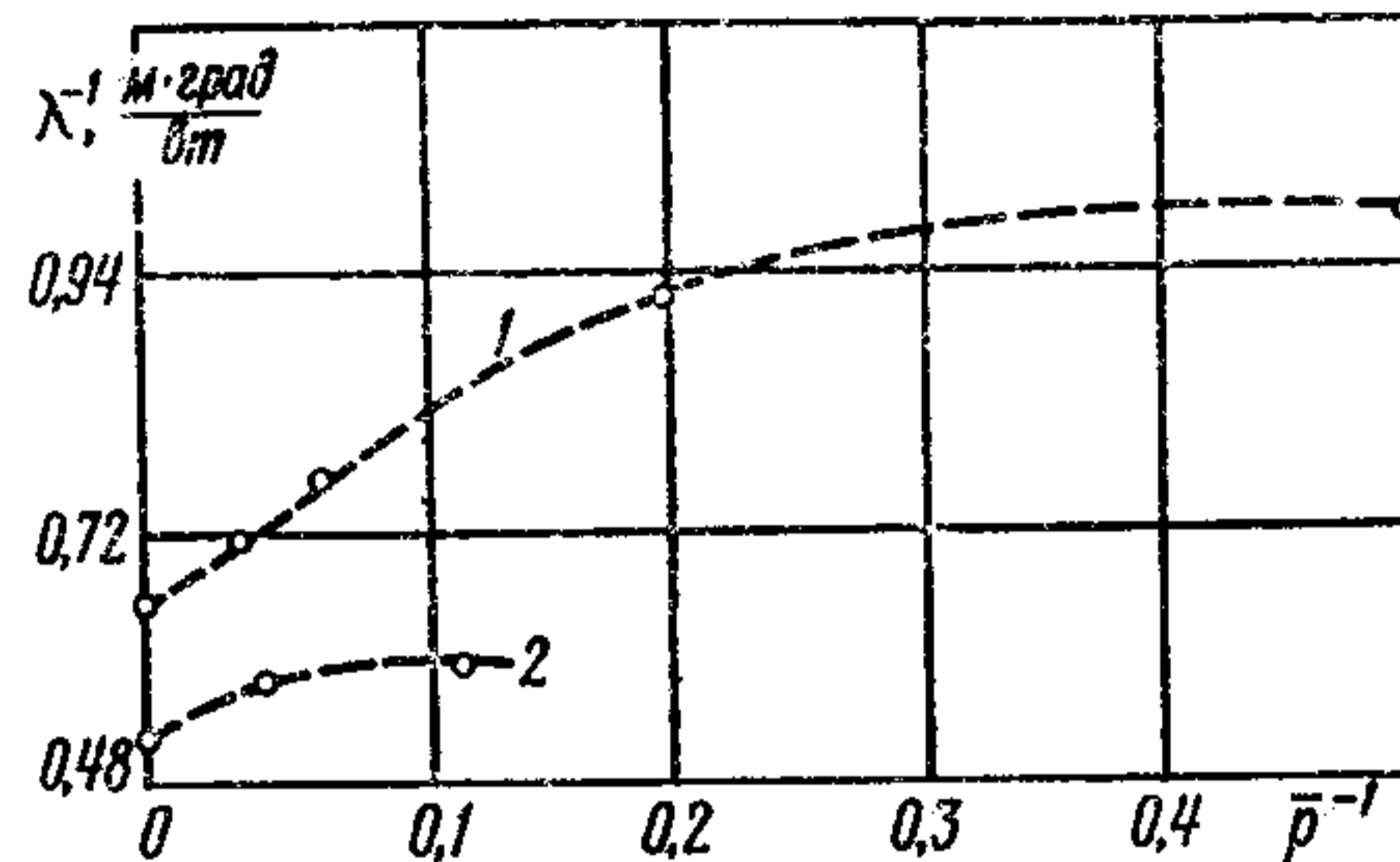


Рис. 11. Зависимость обратной теплопроводности от среднечисловой степени полимеризации:

1—для полидиметилсилоксана; 2—для полиэтиленгликоля

Предполагается, что каждая молекулярная цепь в форме пучка находится в элементарном объеме, величина которого пропорциональна среднему коэффициенту полимеризации. Молекулярные элементы объема в первом приближении могут быть кубическими, и поэтому их можно обобщить к макроскопическому образцу. Молекулы смежных объемов между собой не связаны. Тогда между длиной грани  $d$  элемента объема и средним коэффициентом полимеризации молекулярной цепи справедливо соотношение

$$d \sim \sqrt[3]{\bar{p}}. \quad (2.28)$$

Каждая контактная поверхность  $d^2$  между смежными элементами создает тепловое сопротивление  $\Delta r$ . Если ввести контактное расстояние  $l_K$  и контактную теплопроводность  $\lambda_K$ , то

$$\Delta r = \frac{1}{\lambda_K} \cdot \frac{l_K}{d^2}.$$

Величины  $\lambda_K$  и  $l_K$  не зависят от коэффициента полимеризации.

Из отдельных таких объемных элементов строится модель аморфного полимера, которая имеет форму куба с гранью  $d$ . Такая форма образца в дальнейшем сохраняется, изменяется только коэффициент полимеризации молекул цепи, т. е. объем  $d^3$  элемента, придаваемого отдельным молекулам. Желательно, чтобы тепловой поток через образец был бы перпендикулярен к его поверхности. Принимается, что  $l$  — измеряемое расстояние,  $R_0$  — тепловое сопротивление такого образца без поверхностного контакта, который соответствует самому высокому коэффициенту полимеризации молекулярной цепи.

Тепловое сопротивление  $R$  ( $R > R_0$ ) образца с поверхностью соприкосновения определяется с помощью  $R_0$  и числа контактных поверхностей на прямой  $l$ . Исходя из изложенного выше, получаем

$$R = R_0 + \left(1 - \frac{d}{l}\right) \frac{d}{l} \Delta r. \quad (2.29)$$

Если в выражении (2.29) пренебречь малым членом в квадрате, то получим

$$R = R_0 + \frac{d}{l} \Delta r. \quad (2.30)$$

Соотношение (2.30) можно представить через теплопроводность  $\lambda$  и  $\lambda_0$ , тогда

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} \left(1 + \frac{l_K}{d} \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_K}\right). \quad (2.31)$$

Постоянные  $l_K$ ,  $\lambda_0$  и  $\lambda_K$ , независимые от коэффициента полимеризации, объединяются в одну постоянную  $K$ . Затем, принимая во внимание (2.28), уравнение (2.31) преобразуется к виду

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} \left(1 + \frac{K}{\sqrt[3]{\bar{p}}}\right). \quad (2.32)$$

Для экспериментальной проверки соотношения (2.32) была измерена [27] теплопроводность расплавленных полиэтиленгликолей со средним коэффициентом полиме-

ризации 9—455. Представленные результаты измерения (рис. 12) подтверждают увеличение теплопроводности с ростом коэффициента полимеризации молекулярной цепи при постоянной температуре, а также зависимость обратного значения теплопроводности полиэтиленгликоля и полидиметилсилоксана от  $1/\sqrt[3]{\bar{p}}$  (рис. 13).

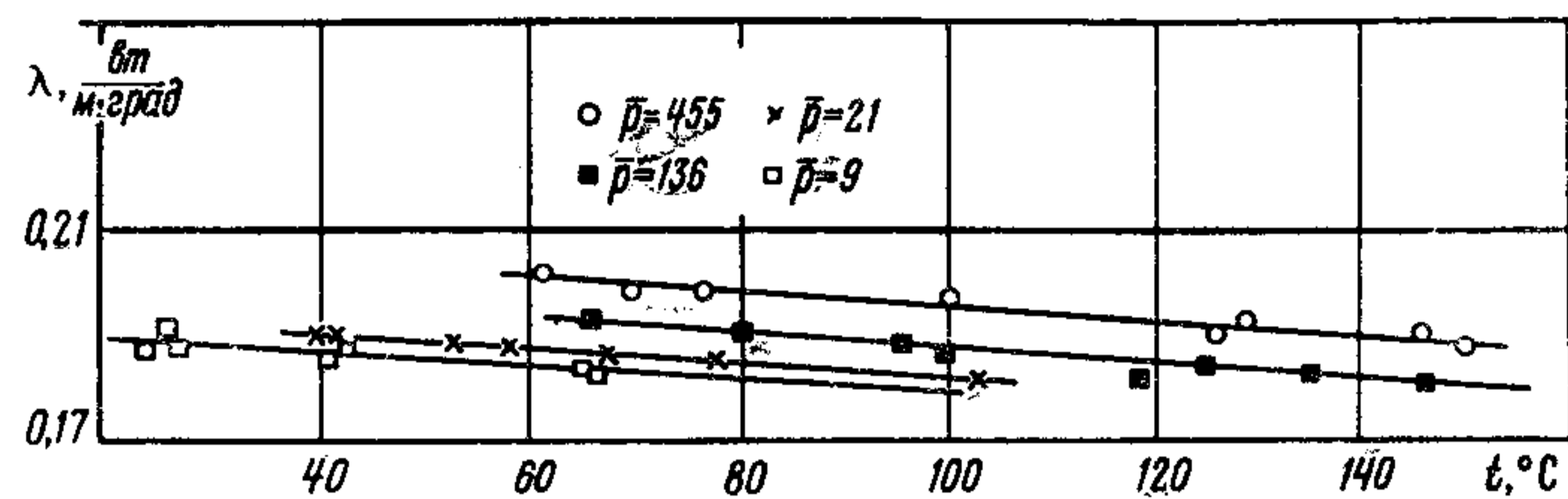


Рис. 12. Температурная зависимость теплопроводности полиэтиленгликоля с различной среднечисловой степенью полимеризации

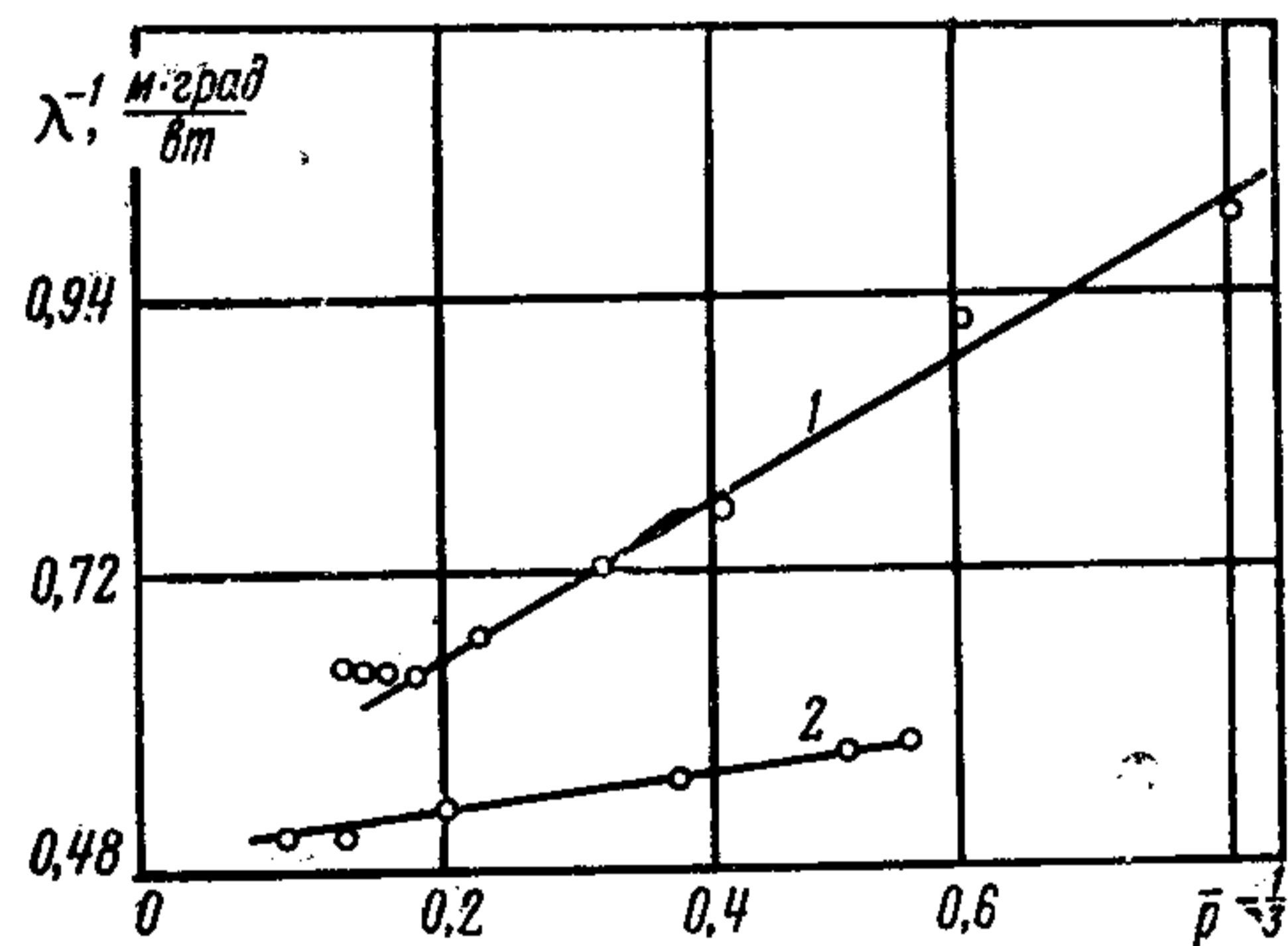


Рис. 13. Зависимость обратной теплопроводности полидиметилсилоксана (1) и полиэтиленгликоля (2) от среднечисловой степени полимеризации в степени  $-1/3$

Во многих переходных тепловых процессах для нахождения температурно-временного распределения в материале необходимо знать его теплопроводность. Этот параметр играет важную роль в определении времени плавления полимеров или их обжига. Однако измерению теплопроводности расплавов и растворов полимеров уделялось мало внимания. Имеются лишь отдельные работы [28, 29], из которых видно, что темпера-

туропроводность расплавов полимеров в широком интервале температур является величиной почти постоянной и зависит от природы полимера (рис. 14). Это объясняется тем, что теплоемкость незначительно изменяется с ростом температуры, а теплопроводность выше точки стеклования увеличивается с повышением температуры для мно-

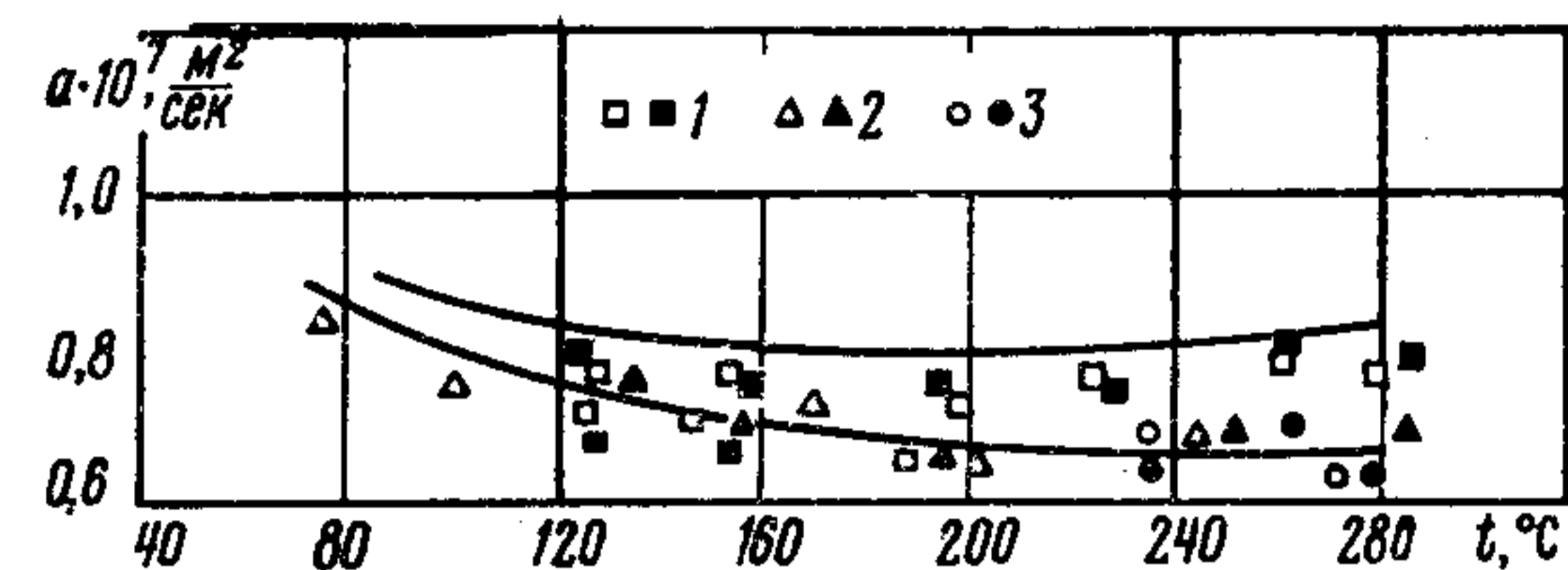


Рис. 14. Температуропроводности некоторых винильных сополимеров:

1 — бакелит С-11; 2 — этилакрилат - метилметакрилат; 3 — перлон 150

гих аморфных полимеров [29] так же весьма слабо, как и плотность. Поэтому если учесть соотношение

$$a = \frac{\lambda}{c\gamma},$$

то величина температуропроводности  $a$  будет почти постоянной. Интересно отметить, что температуропроводность расплавленных полимеров также не зависит от молекулярного веса. Например, для жидкого октана при  $30^\circ\text{C}$   $a = 0,93 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек}$ , а для расплавленного полиэтилена  $a = 0,10 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек}$ . В результате экспериментального исследования температурной зависимости теплофизических свойств ряда конденсационных, полимеризационных и модифицированных полимерных материалов [36] в широком диапазоне температур получены эмпирические формулы

$$\lambda = \lambda_0 + At, \quad a = a_0 - Bt, \quad (2.33)$$

где  $\lambda_0$ ,  $a_0$  — коэффициенты тепло- и температуропроводности при  $0^\circ\text{C}$ ;  $A$ ,  $B$  — параметры, зависящие от природы материала.

Эти зависимости графически представлены на рис. 15—19, из которых видно, что с повышением температуры

коэффициент теплопроводности большинства исследованных полимеров либо слабо растет, либо после некоторого роста остается постоянным. Коэффициент температуропроводности, наоборот, с увеличением температуры падает либо после некоторого снижения остается постоянным. Такой характер температурных зависимостей тепло-

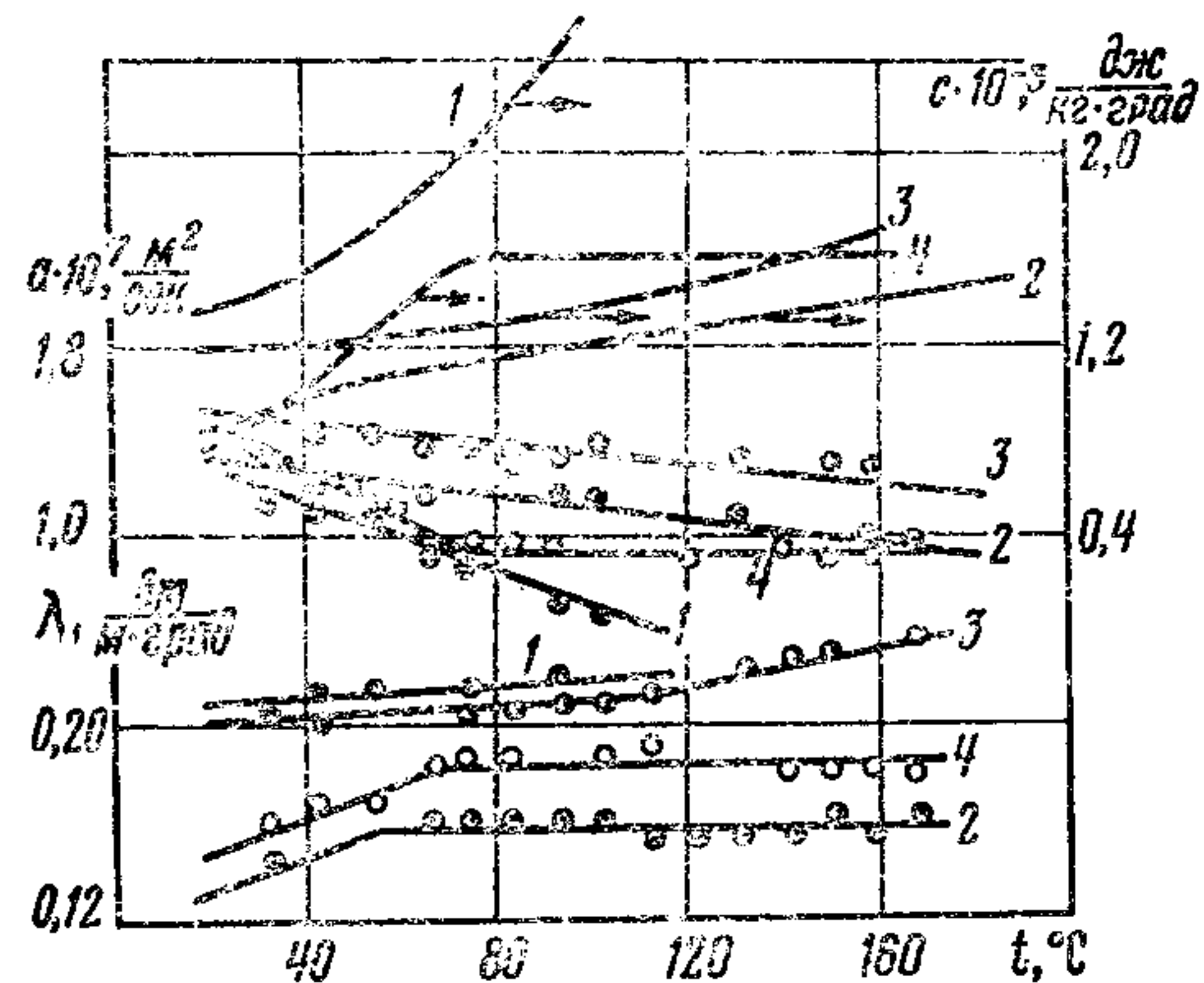


Рис. 15. Температурная зависимость теплопроводности и температуропроводности группы конденсационных терморективных смол:

1—фенолформальдегидный полимер Р-21; 2—фурановый полимер ФГ-2; 3—кремнийорганический полимер КМ-9; 4—эпоксидная смола ЭД-5

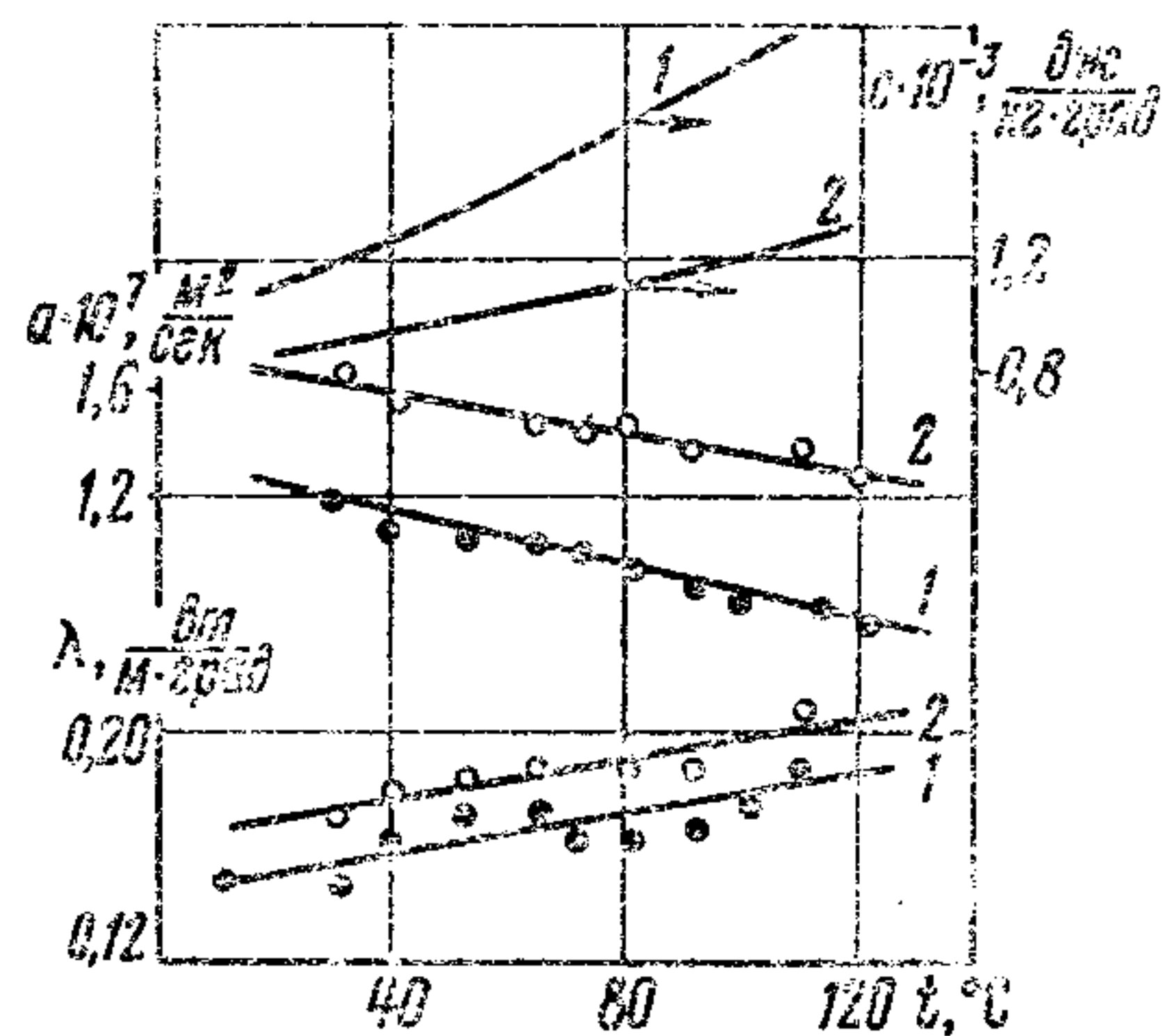


Рис. 16. Температурная зависимость теплопроводности и температуропроводности группы конденсационных термопластичных полимеров:

1—полиамидная смола 54; 2—поликарбонат

температуропроводности оказался общим для всех групп исследованных полимеров.

Следовательно, существенной разницы в теплофизических характеристиках различных групп полимеров не обнаружено. Диапазон изменения теплофизических характеристик как между отдельными полимерами одной группы, так и между группами примерно одинаков.

Хотя разница в удельных весах исследованных полимеров не столь велика (от 1025 до 1390 кг/м<sup>3</sup>), все же на-

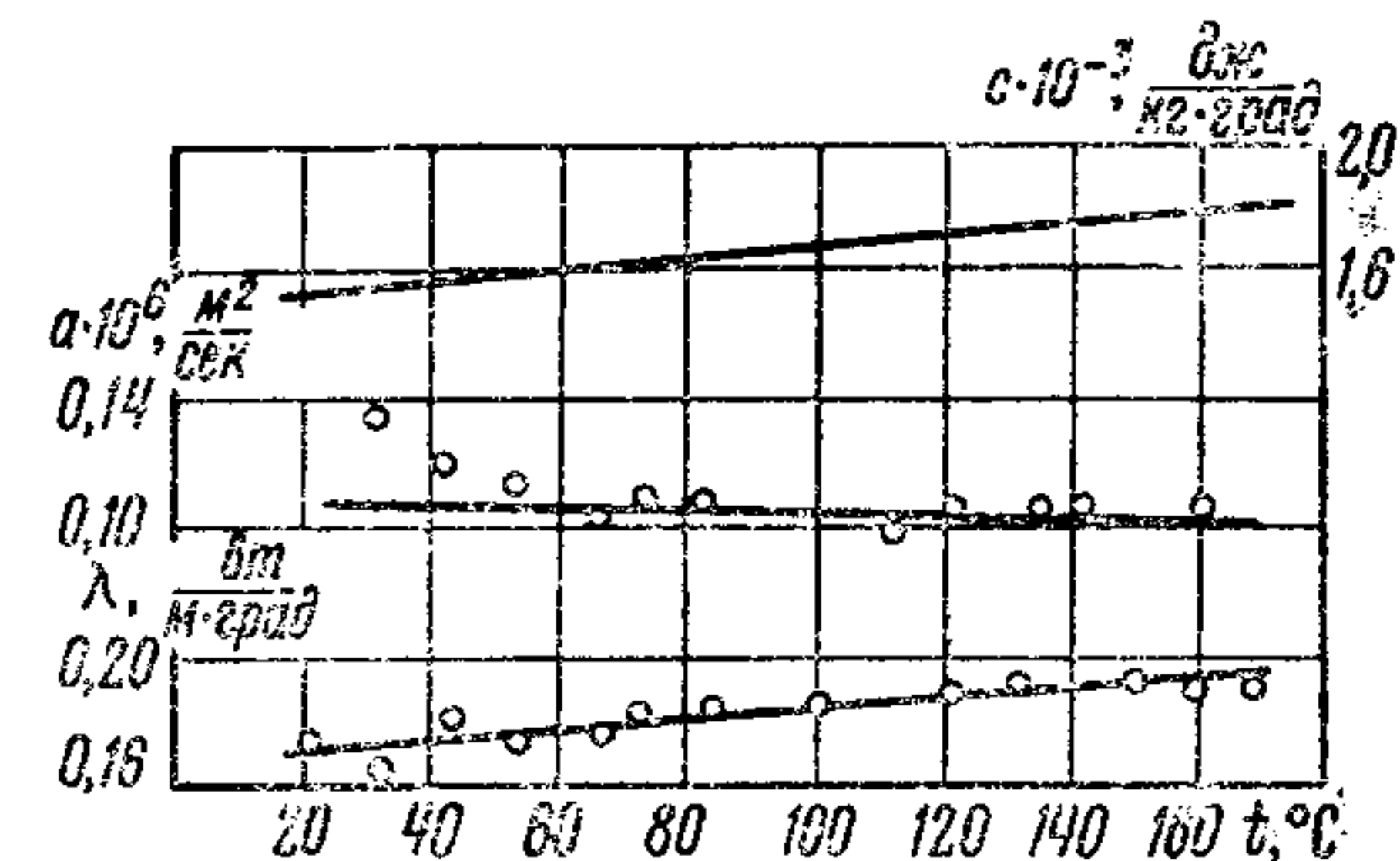


Рис. 17. Температурная зависимость теплопроводности и температуропроводности полимеризационных терморективных смол ПН-1

блюдается корреляция между теплопроводностью и плотностью материала [37]. На рис. 20 представлена зависимость теплопроводности полимеров от их плотности при 60 °С. Максимальное отклонение отдельных экспериментальных точек от средней кривой составляет  $\pm 15\%$ , за исключением поливинилбутираля (+30%). Для полимеров, содержащих кристаллическую фазу, характерно снижение тепло- и температуропроводности с ростом температуры. Ярким примером могут служить полиэтилены низкой (рис. 21) и высокой (рис. 22) плотности [38]. Это объясняется увеличением расстояния и затуханием теплоносителей (фононов) на боковых ответвлениях макромолекул и границах кристаллических и аморфных областей [39]. Значительное повышение тепло- и температуропроводности выше температуры плавления можно объяснить, по-видимому, существенным увеличением скорости распространения фононов в результате увеличения длины свободного пробега [40]. Наличие ярко выраженного максимума на кривой температурной зависимости удельной



теплоемкости обусловлено плавлением кристаллической фазы.

У аморфных полимеров (полистирола, наполненного и ненаполненного поливинилхлорида) (рис. 23, а, б, в) повышение температуры размягчения вызывает небольшое увеличение тепло- и температуропроводности, что также совпадает с общей закономерностью изменения этих

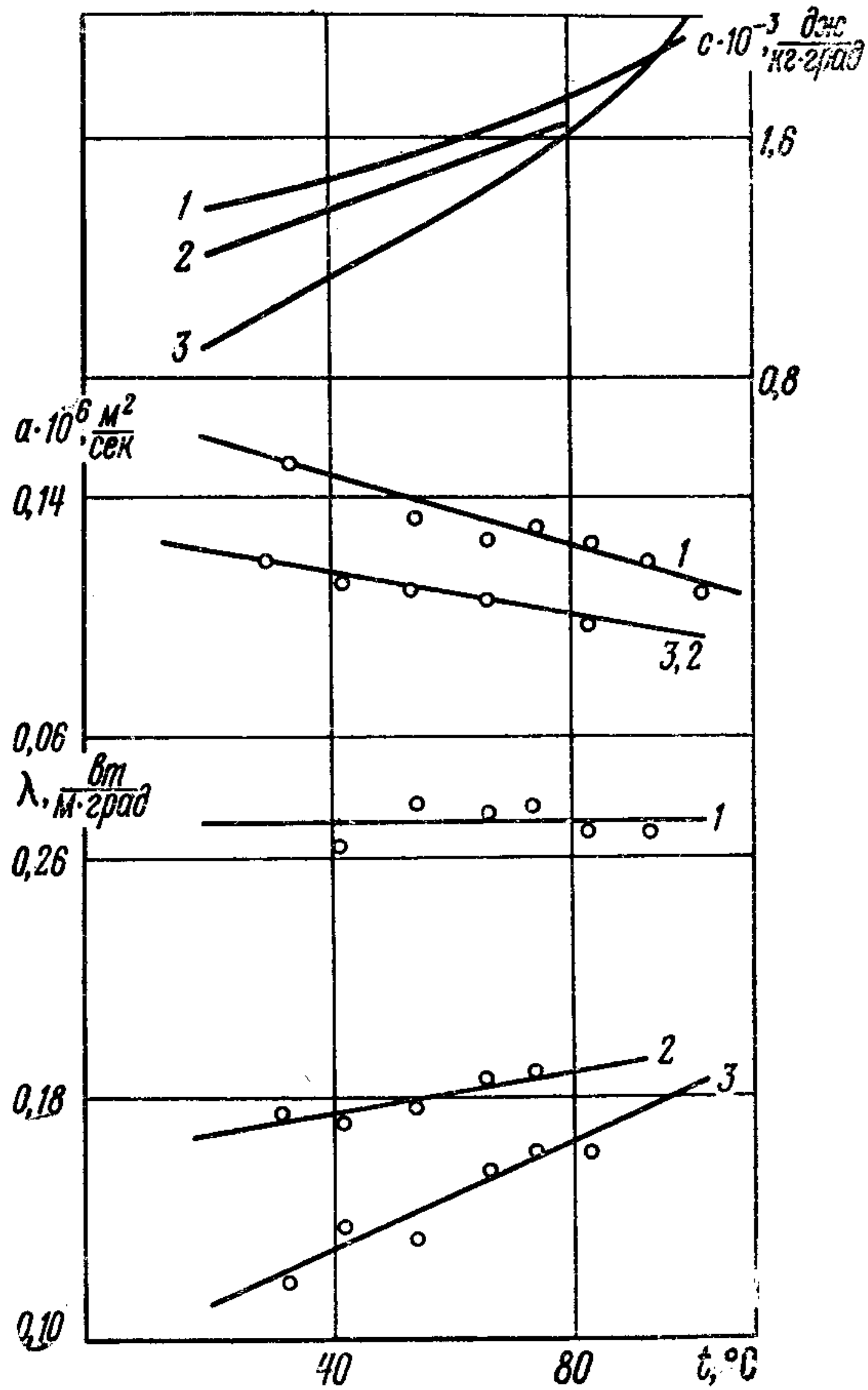


Рис. 18. Температурная зависимость теплопроводности и температуропроводности группы полимеризационных термопластичных смол:

1—поливинилбутираль; 2—полиметилметакрилат; 3—полистирол

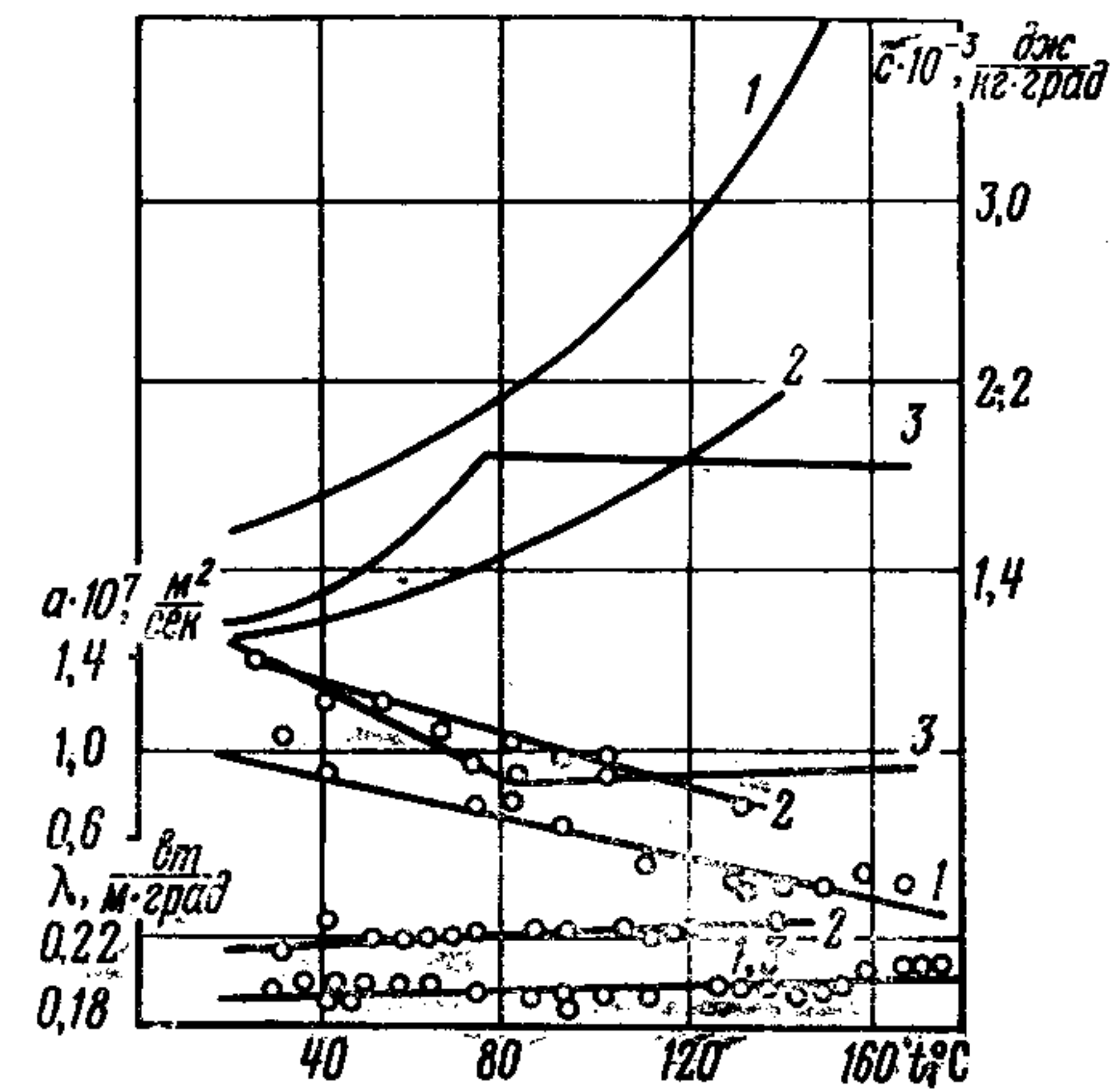


Рис. 19. Температурная зависимость теплопроводности и температуропроводности группы модифицированных смол:

1 — фурфурол-фенолформальдегидная смола Ф-10; 2 — продукт совмещения смол ЭД-5 и ПН-1-5416; 3 — эпоксидная смола ТФЭ-9, модифицированная кремнийорганическим полимером

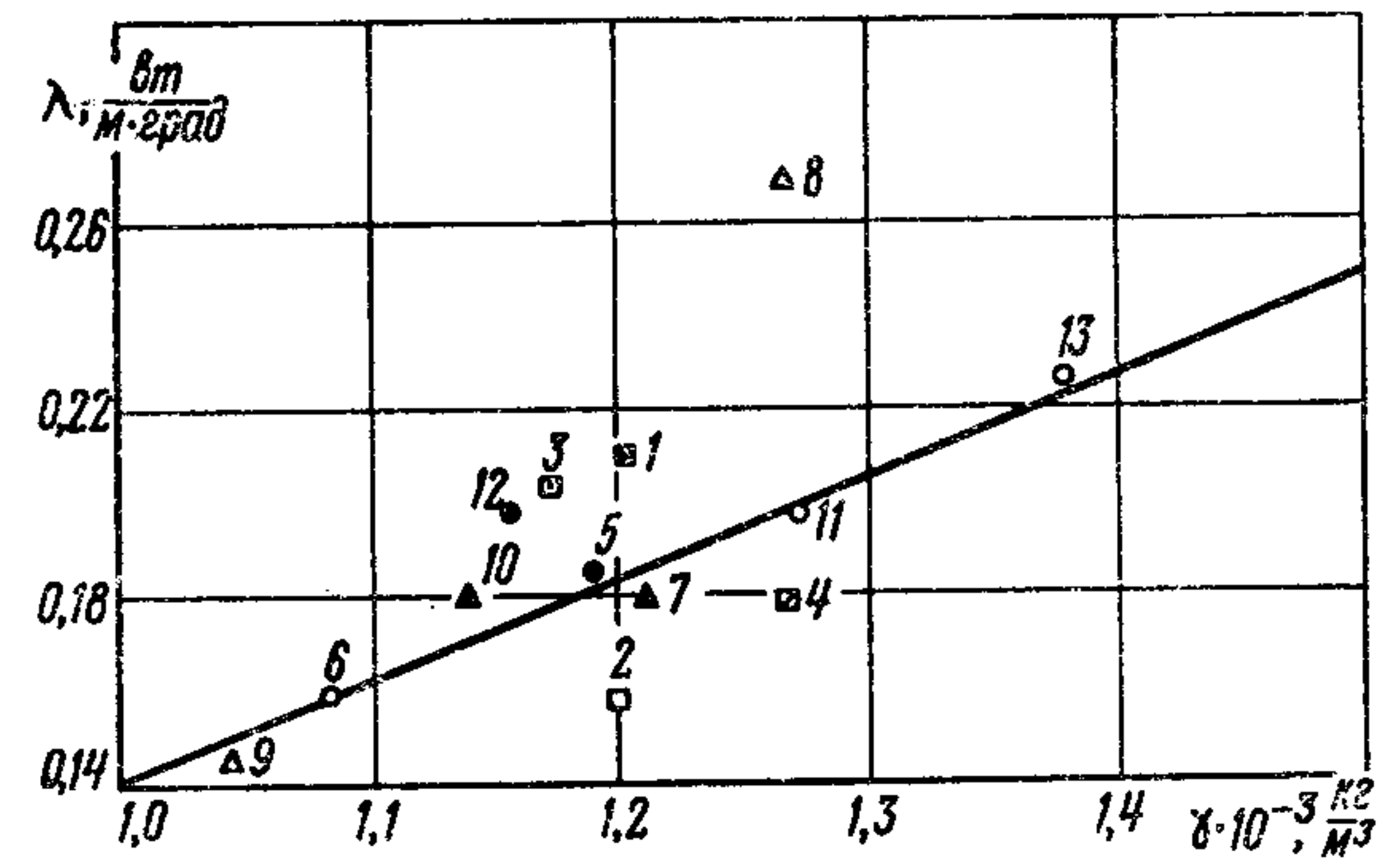


Рис. 20. Теплопроводность смол в зависимости от плотности при 60 °С:

1—Р-21,  $\gamma=1210 \text{ кг/м}^3$ ; 2—ФГ-2,  $\gamma=1200 \text{ кг/м}^3$ ; 3—КМ-9,  $\gamma=1160 \text{ кг/м}^3$ ; 4—ЭД-5,  $\gamma=1260 \text{ кг/м}^3$ ; 5—поликарбонат,  $\gamma=1200 \text{ кг/м}^3$ ; 6—54,  $\gamma=1100 \text{ кг/м}^3$ ; 7—ПН-1,  $\gamma=1210 \text{ кг/м}^3$ ; 8—поливинилбутираль,  $\gamma=1270 \text{ кг/м}^3$ ; 9—полистирол,  $\gamma=1025 \text{ кг/м}^3$ ; 10—полиметилметакрилат,  $\gamma=1150 \text{ кг/м}^3$ ; 11—Ф-10,  $\gamma=1270 \text{ кг/м}^3$ ; 12—ТФЭ-9,  $\gamma=1160 \text{ кг/м}^3$ ; 13—54/в,  $\gamma=1390 \text{ кг/м}^3$

свойств у неметаллических твердых аморфных тел. Абсолютные значения тепло- и температуропроводности остаются меньшими, чем у полиэтиленов, так как скорость распространения фононов в аморфных веществах ниже, чем в кристаллических. Поливинилхлорид с кварцевым наполнителем имеет несколько большую теплопроводность, чем другие аморфные полимеры, благодаря достаточно высокой теплопроводности кварца.

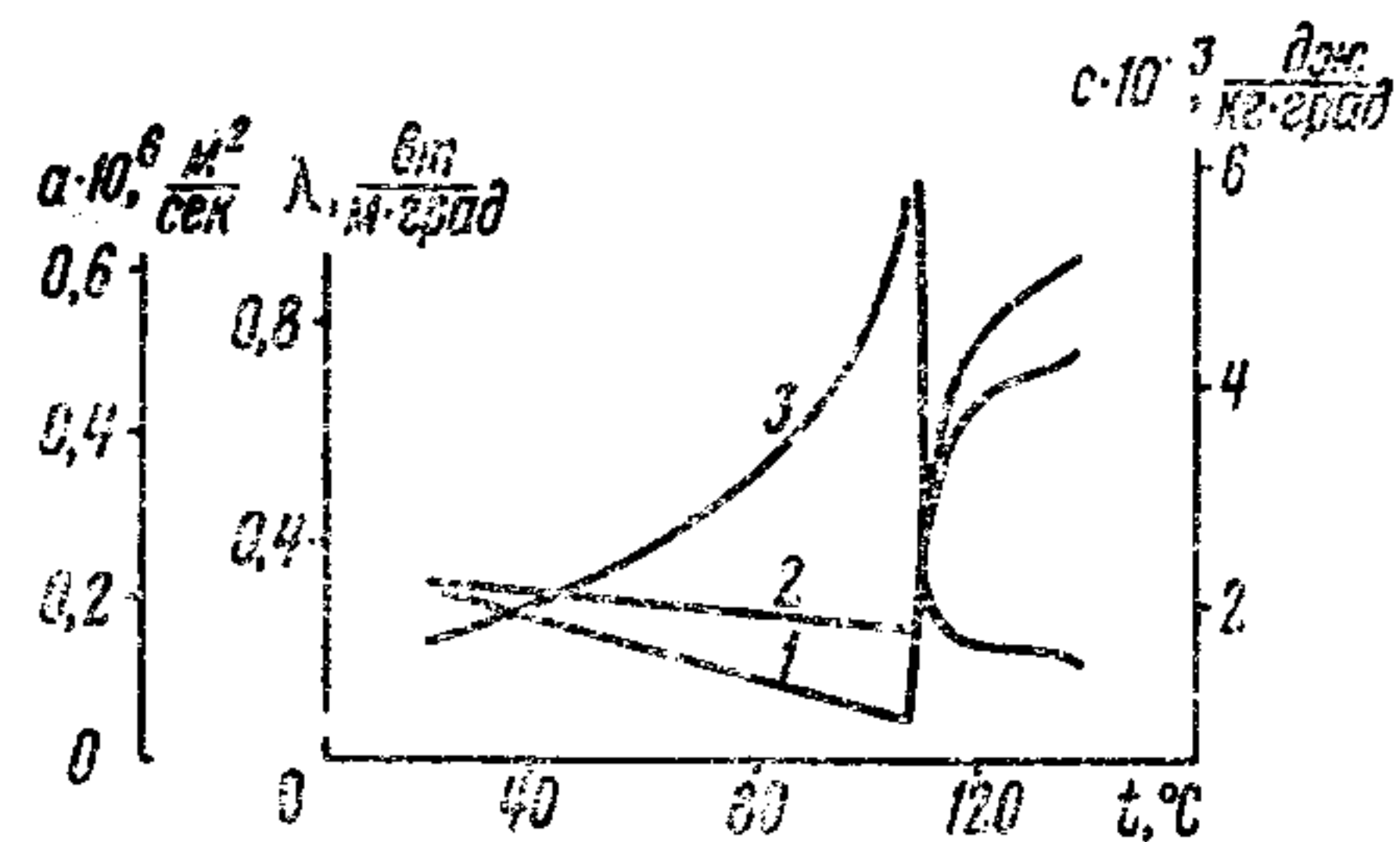


Рис. 21. Теплофизические характеристики полиэтилена низкой плотности ПЭ-500:  
1— $\alpha$ ; 2— $\lambda$ ; 3— $c$

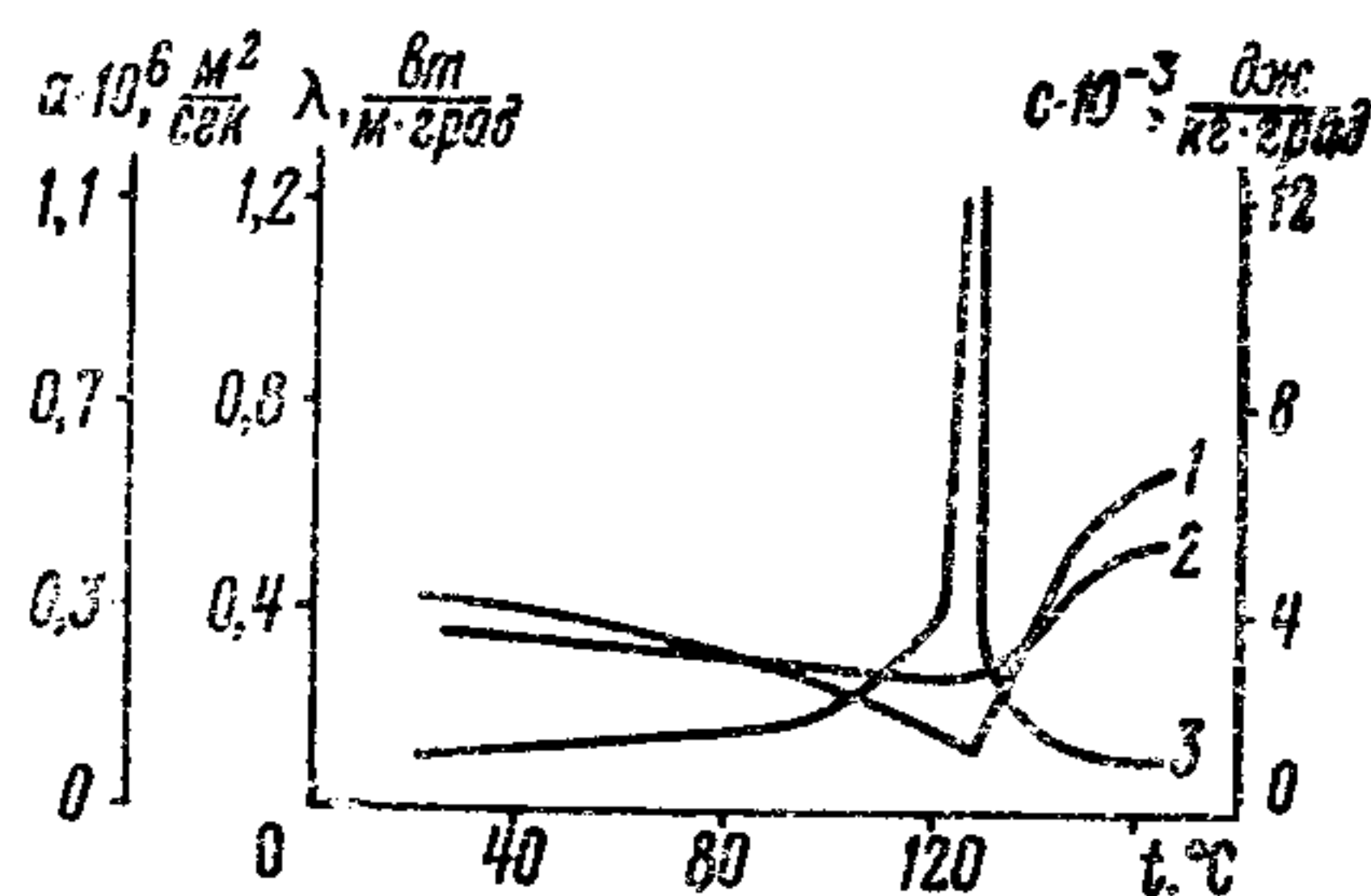


Рис. 22. Теплофизические характеристики полиэтилена высокой плотности

Небольшие колебания теплопроводности ненаполненного поливинилхлорида в пределах температурного диапазона 50—80 °С объясняются анизотропией аморфных полимеров, возникающей при изготовлении образцов. Этот перегиб исчезает при введении в поливинилхлорид кварцевого наполнителя и вследствие отсутствия анизотропии в образце в результате более равномерного охлаждения при изготовлении.

Нагрев аморфных полимеров выше температуры размягчения также увеличивает тепло- и температуропроводность, однако значительно меньше, чем у полиэтиленов, что обусловлено меньшим увеличением длины свободного пробега фононов из-за различия в структуре [40].

Наличие максимумов на кривых удельных теплоемкостей объясняется затратой энергии при переходе полимеров в высокоэластическое и вязкотекучее состояние.

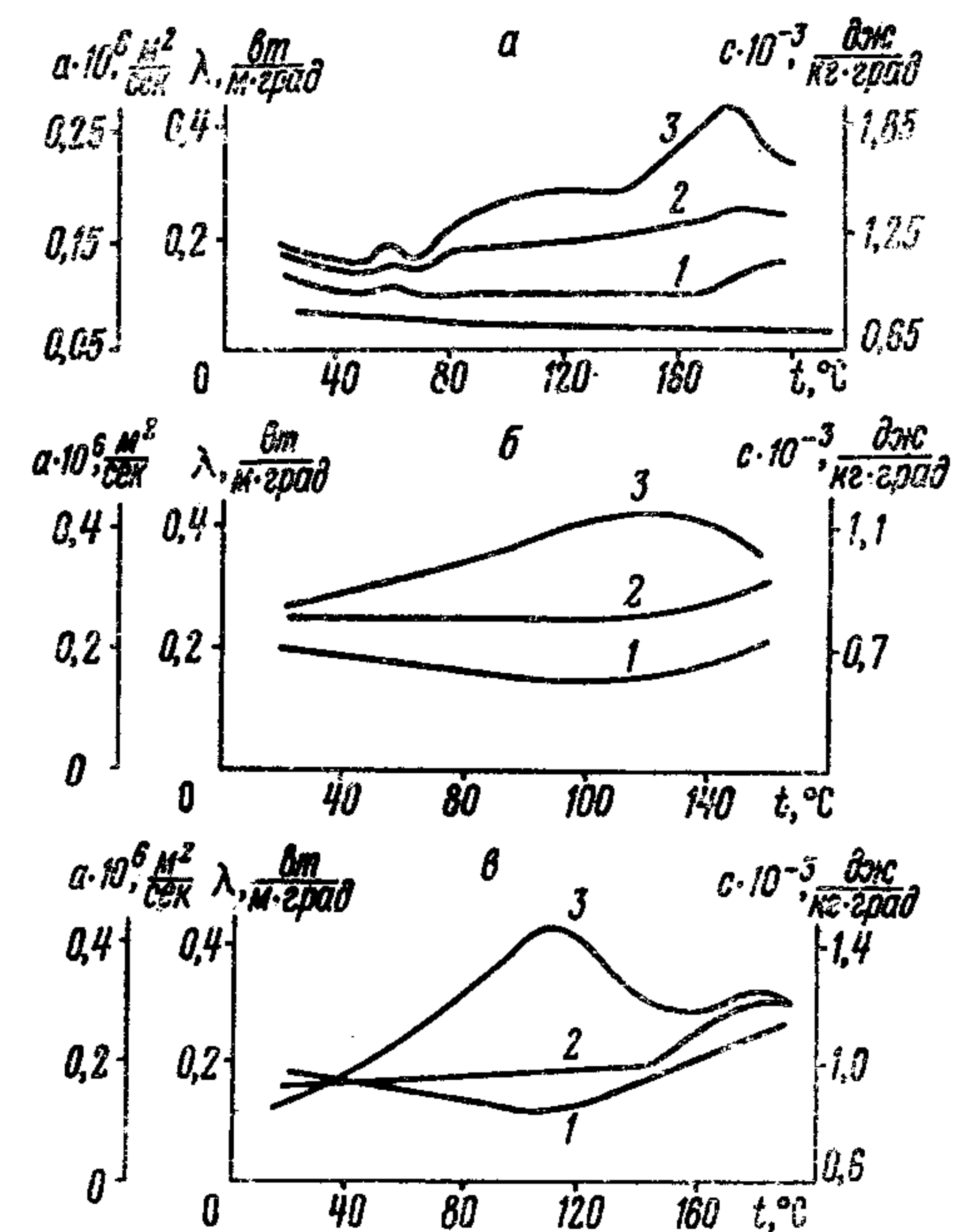


Рис. 23. Теплофизические характеристики:  
а — ненаполненного ПВХ; б — наполненного ПВХ; в — полистирола ПС (1—коэффициент температуропроводности; 2 — теплопроводность; 3 — удельная теплоемкость)

Меньшая крутизна кривых вблизи этих максимумов по сравнению с максимумами у полиэтиленов обусловлена отсутствием кристаллической фазы и затрат энергии на плавление ее, а также наличием пластификаторов у поливинилхлоридов.

Сдвиг максимума удельной теплоемкости наполненного поливинилхлорида со 180 до 140 °С объясняется на-

линием кварцевого наполнителя, понижающего температуру размягчения.

Анализ температурных кривых показывает, что теплофизические свойства исследованных полимеров изменяются в зависимости от их агрегатного и фазового состояний. Величина и характер этих изменений обусловлены внутренним строением и составом полимеров: соотношением кристаллической и аморфной фаз, наличием наполнителей, пластификаторов и других компонентов.

Температурные зависимости теплофизических свойств термопластичных полимеров качественно могут быть объяснены с помощью фононного механизма распространения тепла в полимерах.

## 5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Точное измерение теплоемкости полимеров в широком интервале температур вплоть до абсолютного нуля представляет собой важную задачу для понимания структуры и внутреннего движения макромолекул полимера.

Знание удельной теплоемкости создает необходимую базу для теплотехнического расчета перерабатывающего технологического оборудования и вычисления точных значений термодинамических параметров (энтальпии, энтропии, свободной энергии), а также их изменения в физических процессах — нагревания, охлаждения, кристаллизации, плавления и т. д. Кроме того, данные по теплоемкости стереорегулярных полимеров при низких температурах весьма полезны для установления справедливости различных теоретических уравнений теплоемкости полимерных кристаллов.

Калориметрические исследования полимеров помогают также разобраться в релаксационных явлениях, в процессах отверждения, плавления, кристаллизации и других структурных преобразованиях полимеров.

Очевидно, химическая структура полимерной молекулы (тип химической повторяющей единицы, число, природа и расположение сополимерных единиц, число и вид поперечных сшивок и т. д.) влияет на термодинамические свойства полимера.

Укажем на трудность, обусловленную тем, что измеряемая теплоемкость определяется при постоянном дав-

лении, в то время как все теоретические толкования относятся к теплоемкости при постоянном объеме. Эти две величины связаны между собой соотношением

$$c_p - c_v = VT\alpha^2/\beta, \quad (2.34)$$

где  $V$  — объем 1 г полимера;  $T$  — абсолютная температура;  $\alpha$  — объемный коэффициент расширения;  $\beta$  — сжимаемость при атмосферном давлении. Для большинства полимеров имеется все еще недостаточно данных, чтобы пользоваться соотношением (2.34), а так как  $c_p - c_v$  очень мало, то этой разностью можно пренебречь.

В настоящее время теория теплоемкости полимеров недостаточно развита. Правда, имеются попытки создать стройную зависимость теплоемкости полимера от температуры [30]. Однако задача формулирования точной теории, касающейся температурной зависимости теплоемкости цепных полимерных кристаллов, затрудняется различными особенностями предыстории полимерных образцов. Эти особенности могут влиять как на экспериментальные величины теплоемкости, так и на термодинамические функции, определяемые из этих измерений.

Многочисленные исследования полимеров показывают, что их теплоемкость возрастает с ростом температуры, однако характер изменения является различным в широком диапазоне температур (от температур, близких к абсолютному нулю, и до температур деструкции). В точках фазовых переходов теплоемкость полимеров сильно возрастает, причем наблюдаемые пики как по величине, так и по форме зависят от природы полимера и скорости его нагрева.

Теплоемкость полимеров в твердом состоянии является линейной функцией температуры в сравнительно большом интервале температур. Первая попытка теоретически объяснить такую зависимость [30] основывалась на предположении, что цепные полимерные кристаллы могут быть представлены одномерной эластичной непрерывной средой. На основе этой простой модели и объясняется линейная температурная зависимость теплоемкости. Эта теория удовлетворительна в низкотемпературной области [31—33], однако в другом диапазоне температур она не согласуется с имеющимися экспериментальными данными. По-видимому, температурная зависимость теплоемко-

сти полимеров носит более сложный характер. Существует [34] эмпирическое соотношение для удельной теплоемкости:

$$c_p = A + Bt.$$

Характерная особенность температурной зависимости всех полимеров — это сильное ее изменение в небольшой области температур стеклования и плавления. Некоторые исследователи [35] наблюдали эти пики в точках перехода и установили, что их величина и температура перехода зависят от скорости нагрева. Это явление, вероятно, связано с релаксационными процессами полимеров.

Позднее внимание исследователей привлекла связь теплоемкости полимерных материалов с температурой стеклования. Теплоемкость  $c_p$  аморфных и кристаллических веществ изменяется при изменении температуры принципиально различно. Изменение функции  $c_p = f(T)$  у кристаллических веществ связано с фазовым переходом первого рода (плавление кристалла), когда тепло (в виде скрытой теплоты плавления) расходуется на разрушение кристаллической решетки при переходе от твердого состояния к жидкому. Сам переход происходит в узком температурном интервале (меньше  $1^\circ\text{K}$ ), вследствие чего функция  $c_p = f(T)$  претерпевает разрыв или образует резкий пик. Совершенно по другому ведут себя аморфные вещества, структуры которых в твердых и жидких состояниях обладают только ближним порядком. Их нагревание до температуры стеклования и выше приводит к тому, что затрачивается дополнительное количество тепла на перегруппировку молекул в ближнем порядке. Это вызывает перегиб кривой  $c_p = f(T)$  в точке стеклования. Подъем кривой происходит до значения  $c_p$ , отвечающего такой величине периода релаксации напряжения, при которой перестройка макромолекул совпадает по фазе с изменением температуры.

Сопоставление поведения двух модификаций глицерина — кристаллического и аморфного — показало (рис. 24), что теплоемкость кристаллического глицерина растет по прямой вплоть до  $T_T$  (прямая  $ABD$ ), тогда как для аморфного глицерина (линия  $ABCF$ ) в интервале  $170$ — $190^\circ\text{C}$  теплоемкость возрастает сначала резко, а затем по прямой вплоть до  $T_T$ . Температура около  $170^\circ\text{C}$ , соответ-

ствующая точке  $B$ , совпадает с величиной  $T_c$  аморфного глицерина. В точке  $C$ , соответствующей приблизительно  $190^\circ\text{C}$ , время релаксации таково, что перестройка молекул не отстает от изменения температуры. Отрезок прямой  $BC$  позволяет определить время релаксации аморфного глицерина, если известна скорость нагревания, а именно: время релаксации будет равно отношению отрезка  $BC$ , выраженного в градусах (в нашем случае  $20^\circ\text{C}$ ), к скорости нагревания. Ясно, что в настоящем случае

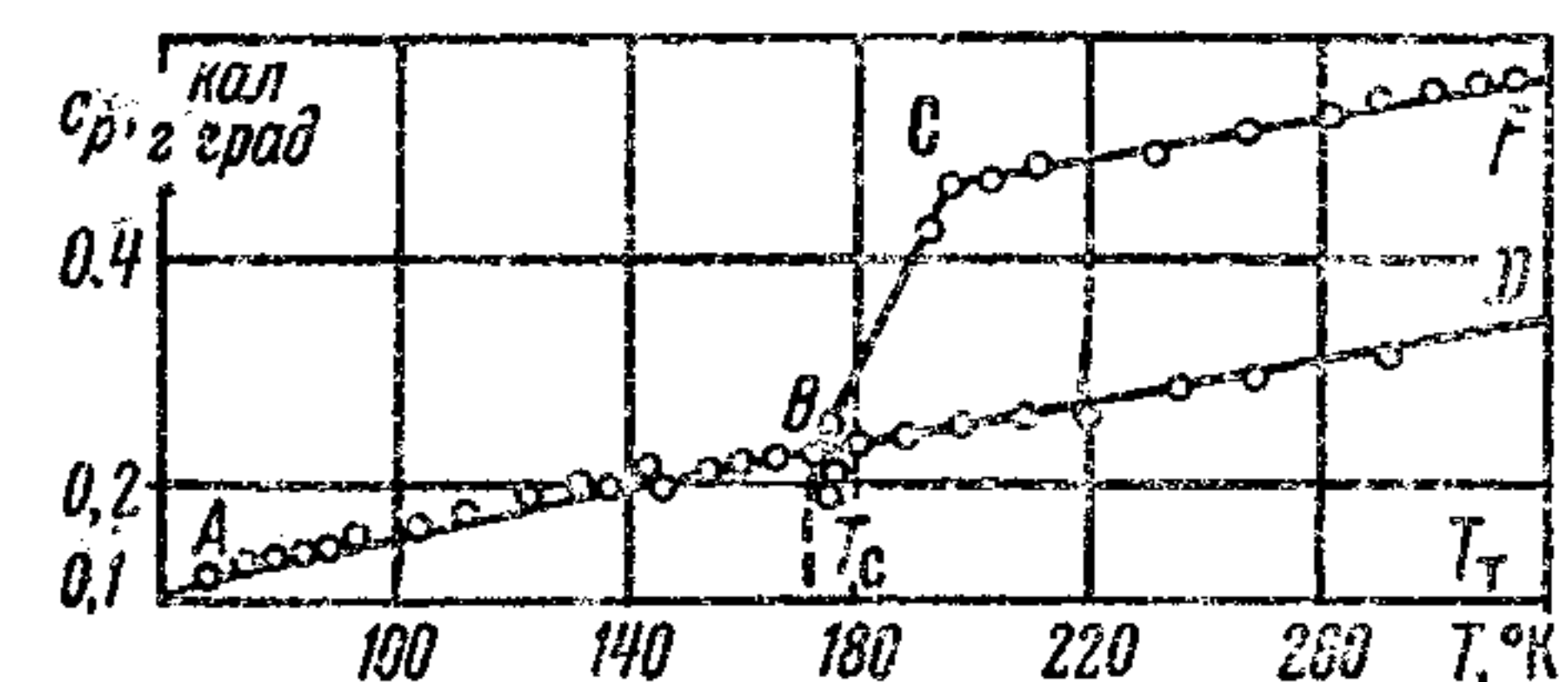


Рис. 24. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического и аморфного глицерина

время релаксации должно соответствовать времени установления равновесной структуры вещества при нагревании.

На положение точки  $T_c$  влияет скорость нагрева. Чем медленнее происходит нагревание, тем ниже будет величина  $T_c$ . Наоборот, при быстром нагревании перегруппировка молекул не будет успевать за ростом температуры, и точка  $T_c$  переместится в область более высоких температур. На рис. 25 показано изменение положения точки  $T_c$  поливинилацетата в зависимости от скорости нагревания [44].

Таким образом, и у аморфных веществ, и у низкомолекулярных положение точки перегиба на кривой  $c_p = f(T)$  зависит от скорости нагрева. Экспериментально было показано, что в температурном интервале от комнатной до  $T_c$  материала при изменении содержания влаги и летучих до  $1\%$  теплоемкость материала уменьшается на  $2,5$ — $2,7\%$ .

При нагревании полимерных аморфных веществ величина  $c_p$  должна изменяться так же, как и у низкомолекулярных веществ, вследствие того, что в тепловом движе-

нии участвуют короткие отрезки цепи (сегменты). Установлено [36], что для молочной кислоты (низкомолекулярное вещество) и полиизобутилена (линейный полимер) функции  $c_p = f(T)$  мало отличаются друг от друга (рис. 26).

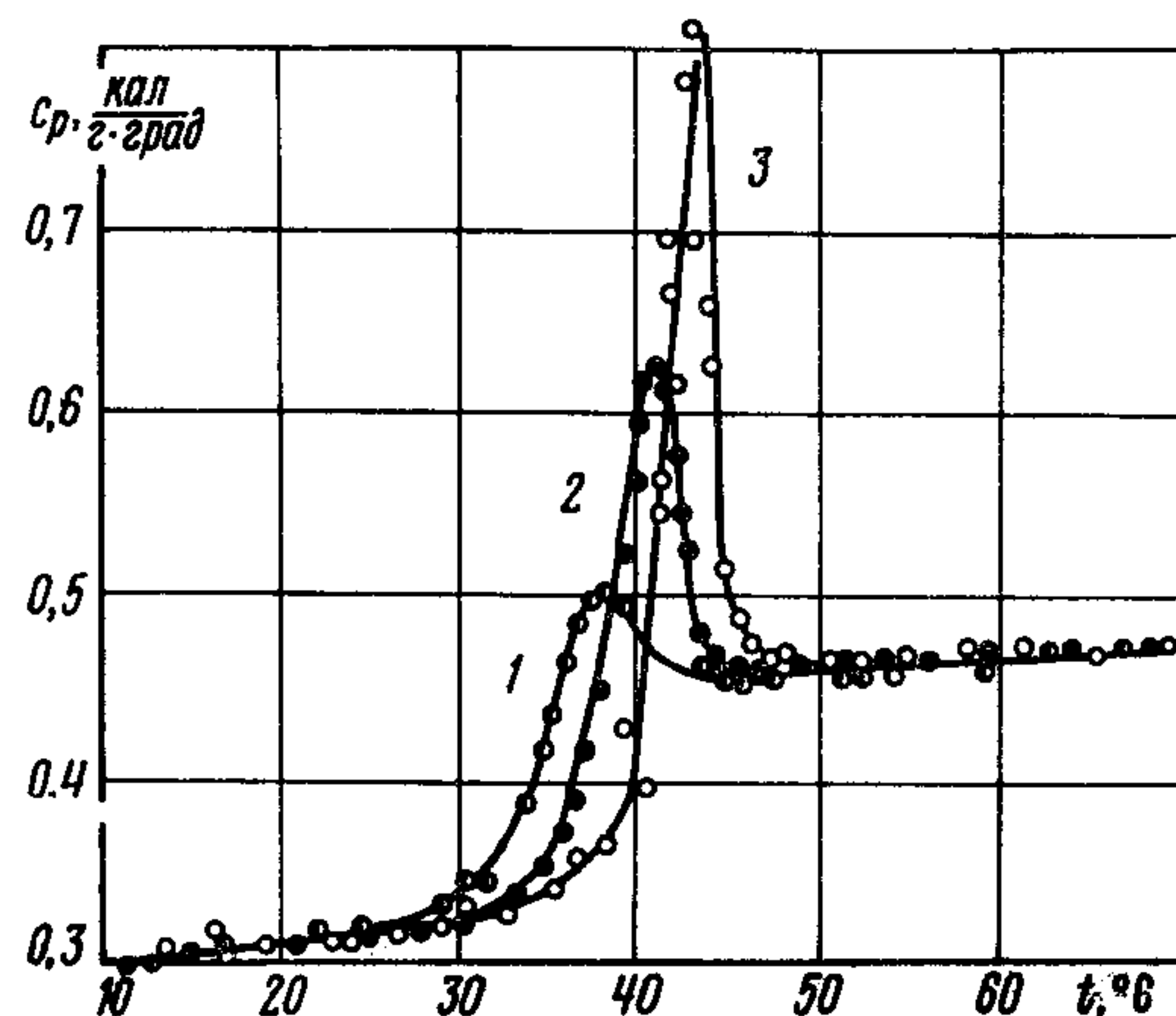


Рис. 25. Температурная зависимость теплоемкости поливинилацетата при различных скоростях нагревания:

1—0,1; 2—0,4; 3—1,5 град/мин

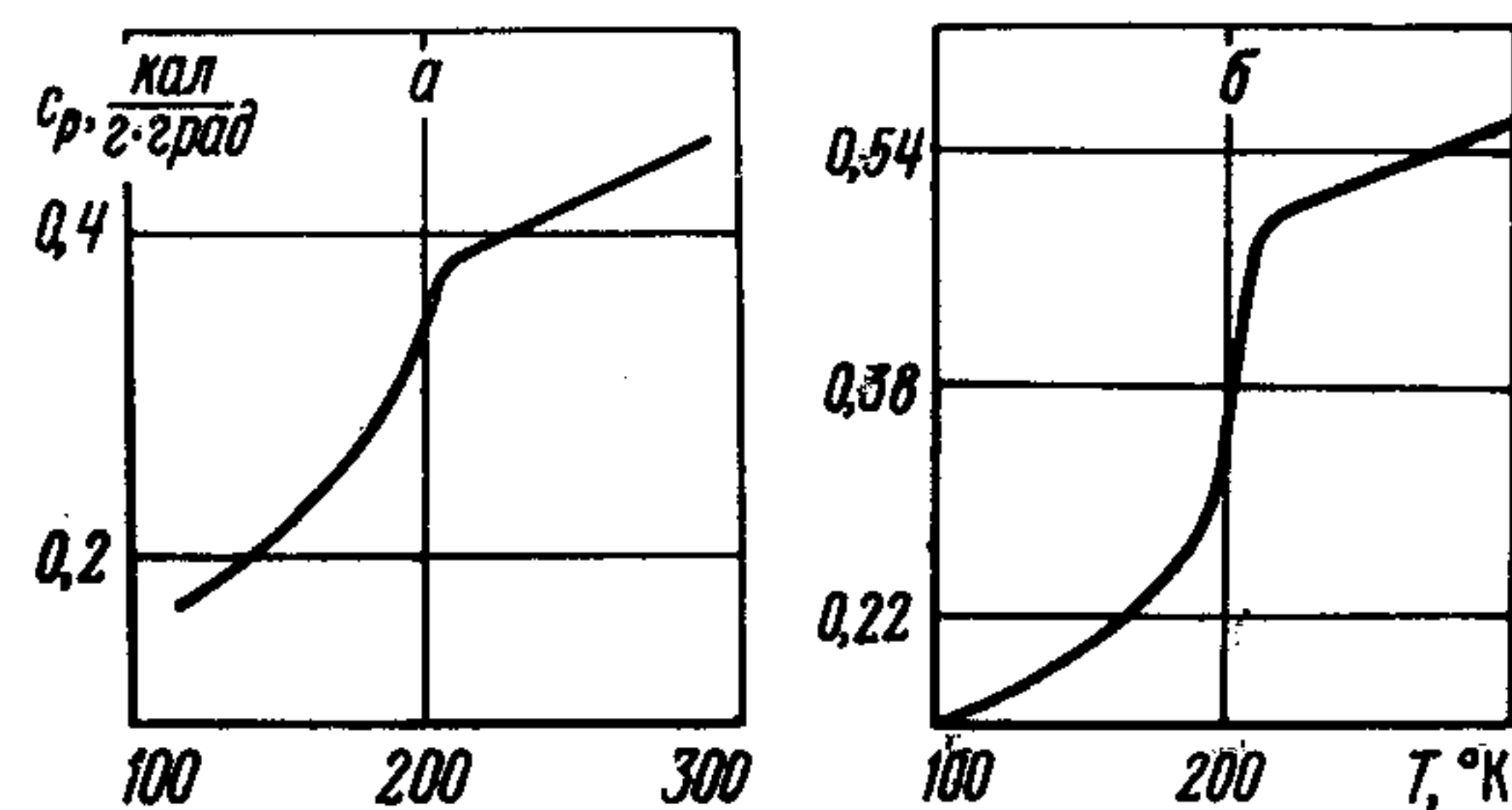


Рис. 26. Температурная зависимость теплоемкости:

а—полиизобутилена; б—молочной кислоты

## 6. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лакокрасочные материалы широко применяются во всех отраслях народного хозяйства в качестве антикоррозионных, изоляционных и декоративных покрытий. Проектирование и конструирование разнообразных специальных технологических установок и приборов, использующих лакокрасочные покрытия, требуют знания их теплофизических характеристик при теплотехнических расчетах. Особенно это важно при проектировании радиоэлектронных устройств, работающих в заданных определенных тепловых режимах, где даже небольшое повышение температуры сильно влияет на электрические характеристики полупроводниковых элементов. Последнее приводит к искажению сигналов на выходе или на входе прибора, а иногда к потере его работоспособности. Знание теплового сопротивления лакокрасочного покрытия позволяет правильно оценить его при выборе рабочего режима радиоэлектронных приборов. С этой целью было выполнено исследование теплофизических свойств ряда лакокрасочных материалов [127], применяемых в приборостроении в качестве изоляционных покрытий (табл. 3). Анализ полученных результатов показывает, что на теп-

Таблица 3

Материал	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\lambda$ , вт/м·град	$a \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /сек	$c \cdot 10^{-3}$ , дж/кг·град
Эмаль:				
МЛ-12, дымчатая	1,146	0,178	0,78	2,03
МЛ-12, светлая бирюза	1,342	0,182	0,76	1,88
МЛ-25, серебристая	1,191	1,179	0,89	1,73
МЛ-25, салатная	1,137	0,216	1,18	1,61
КФ-19М	2,045	0,412	3,73	0,54
ПФ-115, кремовая	1,796	0,250	1,50	0,94
ПФ-115, красная	1,338	0,180	0,76	1,72
ПФ-115, черная	1,032	0,197	1,03	1,89
ПФ-218Г	1,479	0,374	3,93	0,65
Лак:				
МЛ-92	1,068	0,179	0,78	2,14
ГФ-95	1,132	0,168	0,74	2,06
ВЛ-931	1,042	0,223	1,06	2,02

лофизические свойства лакокрасочных покрытий, в состав которых входит одинаковое связующее (пентафталиевый лак, меламиноформальдегидная, резитовая или алкидно-эпоксидная смолы и т. д.) оказывает влияние пигментированная фаза.

Некоторые специальные исследования [85] устанавливают количественно влияние содержания доли пигментированной фазы на теплопроводность лакокрасочного покрытия. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных эффективной теплопроводности акриловой смолы с различными пигментами позволило заключить, что коэффициент теплопроводности двухкомпонентного лакокрасочного покрытия можно вычислить с погрешностью  $\pm 15\%$  по обобщенной формуле В. И. Оделевского [128], когда объемная доля диспергируемой фазы составляет не более 0,4:

$$\lambda_{эфф} = \frac{2(1-n)\lambda + (1+2n)\lambda_2}{(2+n) + (1-n)\lambda_2/\lambda_1}, \quad (2.35)$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — коэффициенты теплопроводности непрерывной (большей по объему) и диспергируемой фаз соответственно;  $n$  — объемная доля диспергируемой фазы.

Результаты вычислений по формуле (2.35) и экспериментальные данные по теплопроводности исследуемых лакокрасочных покрытий представлены на рис. 27, а, б в безразмерных координатах. Сплошными линиями изображены расчетные кривые, а штриховыми — экспериментальные. Заштрихованная область соответствует вероятностным значениям относительного коэффициента теплопроводности, которые могут иметь лакокрасочные покрытия, и получена в результате обработки экспериментальных данных с учетом их погрешности.

Из рис. 27, а, б видно, что расчетные кривые проходят через заштрихованные области для объемных концентраций пигмента не более 0,4. Следовательно, теплопроводность лакокрасочных систем для небольшой объемной концентрации пигмента можно получить расчетным путем, используя для этого формулу В. И. Оделевского.

Этот вывод имеет большое практическое значение, так как экспериментальное определение теплопроводности лакокрасочных покрытий представляет собой трудоемкую работу — требует больших затрат времени и средств.

Определить теплофизические свойства всех лакокрасочных материалов, выпускаемых промышленностью, практически невозможно.

Для изготовления эмалей и красок используется пленкообразующее вещество (смола, лак) и пигментированное (окислы металлов). Иногда для изменения их физико-механических свойств в состав лакокрасочного материала добавляют наполнители (тальк, асбест, металлическую пудру). Исходя из того, что пленкообразующих материа-

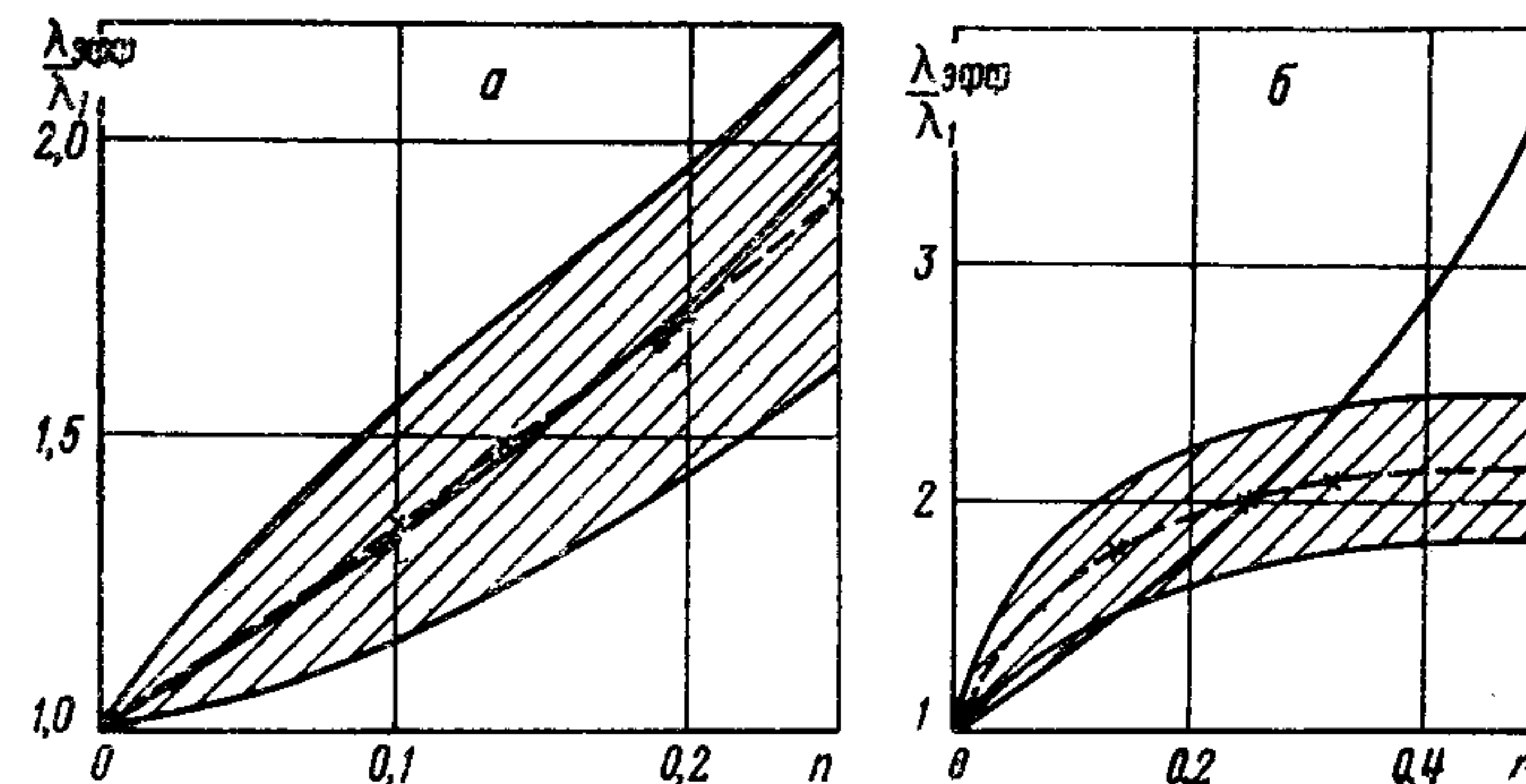


Рис. 27. Эффективная теплопроводность лакокрасочных покрытий в зависимости от объемной доли пигмента:

а—смола ПВХ с ZnO; б—смола АС с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

лов гораздо меньше, чем производных лакокрасочных, целесообразно определять только теплопроводность чистых пленкообразующих. Теплофизические свойства окислов металлов и наполнителей достаточно изучены и имеются в справочных пособиях.

Для теплопроводности лакокрасочных покрытий с металлическим наполнителем (для случая  $\lambda_2 \gg \lambda_1$ ) можно получить более простую зависимость

$$\lambda_{эфф} = \lambda_1 \frac{1+2n}{1-n}.$$

Таким образом, зная коэффициенты теплопроводности исходных компонентов лакокрасочного покрытия и их объемное соотношение, можно вычислить его эффективную теплопроводность. Можно решить и обратную задачу — подобрать состав и объемное соотношение компонентов такими, чтобы теплопроводность лакокрасочного

материала была требуемой. Эта задача в ряде случаев может оказаться очень важной для практики.

При анализе данных по теплофизическим характеристикам лакокрасочных покрытий желательно знать, какое влияние оказывает структура полимера на характер переноса тепловой энергии. К сожалению, это не всегда известно.

Как в линейных и разветвленных, так и в трехмерных полимерах атомы в молекуле соединены гомеоплярными связями. Типичными представителями веществ с этим видом связи являются полимеры винилового ряда. В этом случае связь между соседними атомами осуществляется за счет обменного взаимодействия электронов. Валентная зона полностью заполнена, а теплопроводность осуществляется за счет колебаний цепей и сегментов самого полимера. Этим, в частности, можно объяснить малый коэффициент теплопроводности перхлорвинилового смолы ( $\lambda = 0,10 \text{ вт/м}\cdot\text{град}$ ).

Полимеры акриловой смолы имеют сшивки водородной связью. Известно, что протон в водородном мостике весьма подвижен и может мигрировать по цепочке таких связей [90]. Это, по-видимому, является основной причиной большей теплопроводности акриловой смолы, чем перхлорвинилового. При добавлении различных примесей и наполнителей в полимеры свойства последних сильно изменяются. Это и было замечено на изменении тепловых свойств акриловой и перхлорвинилового смолы при добавлении пигментов в последние. Поскольку пигменты представляют собой низкомолекулярные примеси в полимерах, то следует различать тепловые движения макромолекулы и низкомолекулярных примесей. Для теплопроводности существенны оба вида теплового движения, так как перенос тепла может быть связан как с первым, так и со вторым. Следует отметить, что низкомолекулярные примеси ослабляют внутренние связи в полимерной молекуле, что сказывается на тепловом колебании цепей и сегментов полимерной молекулы и, следовательно, на характере теплового движения полимера в целом.

Пигменты представляют собой различные окислы металлов, которые обладают большей теплопроводностью, чем полимеры (на порядок и выше), и поэтому их вклад в эффективную теплопроводность лакокрасочного покрытия является существенным и зависит от природы и кон-

центрации пигментируемой фазы. Механизм переноса тепла через такое лакокрасочное покрытие несколько изменяется как количественно, так и качественно. В полимерных пигментированных покрытиях передача тепла может осуществляться не только путем фононного переноса, но и при помощи слабо связанных электронов в кристаллах пигмента (или наполнителя). Этим можно качественно объяснить наблюдаемый характер изменения тепло- и температуропроводности акриловой и перхлорвинилового смол с разной концентрацией пигментов.

## 7. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Среди многих кремнийорганических веществ важное место занимает группа полиорганосилоксанов. Особые эксплуатационные свойства обеспечили этим полимерам широкое промышленное применение в качестве высоко- и низкотемпературных теплоносителей демпфирующих, амортизаторных, гидравлических и разделительных сред, а также как основа низко- и высокотемпературных консистентных смазок. Полиорганосилоксаны используются в качестве диэлектриков, антивспенивателей, изоляционных жидкостей в электротехнике, в химической и нефтяной промышленности [132—137]. Изучение теплофизических свойств полиорганосилоксановых жидкостей представляет чисто прикладной интерес не только для анализа ряда современных технологических процессов, но и для дальнейшего развития теории жидкого состояния вещества и теории тепломассообмена.

Теплофизические свойства и их связь с молекулярной структурой изучались на полисилоксанах трех гомологических рядов — полиметилсилоксанах и полифенилметилсилоксанах.

Полиорганосилоксаны являются жидкостями с ионной и ярко выраженной ковалентной связью [138]. Обладая гетеродесмической (более одной связи) молекулярной структурой, они имеют низкую температуру плавления и сравнительно высокую температуру кипения.

Особые физические свойства полиорганосилоксанов обусловлены строением молекул, имеющих как линейную, так и циклическую структуру. Их гибкая зигзагообразная

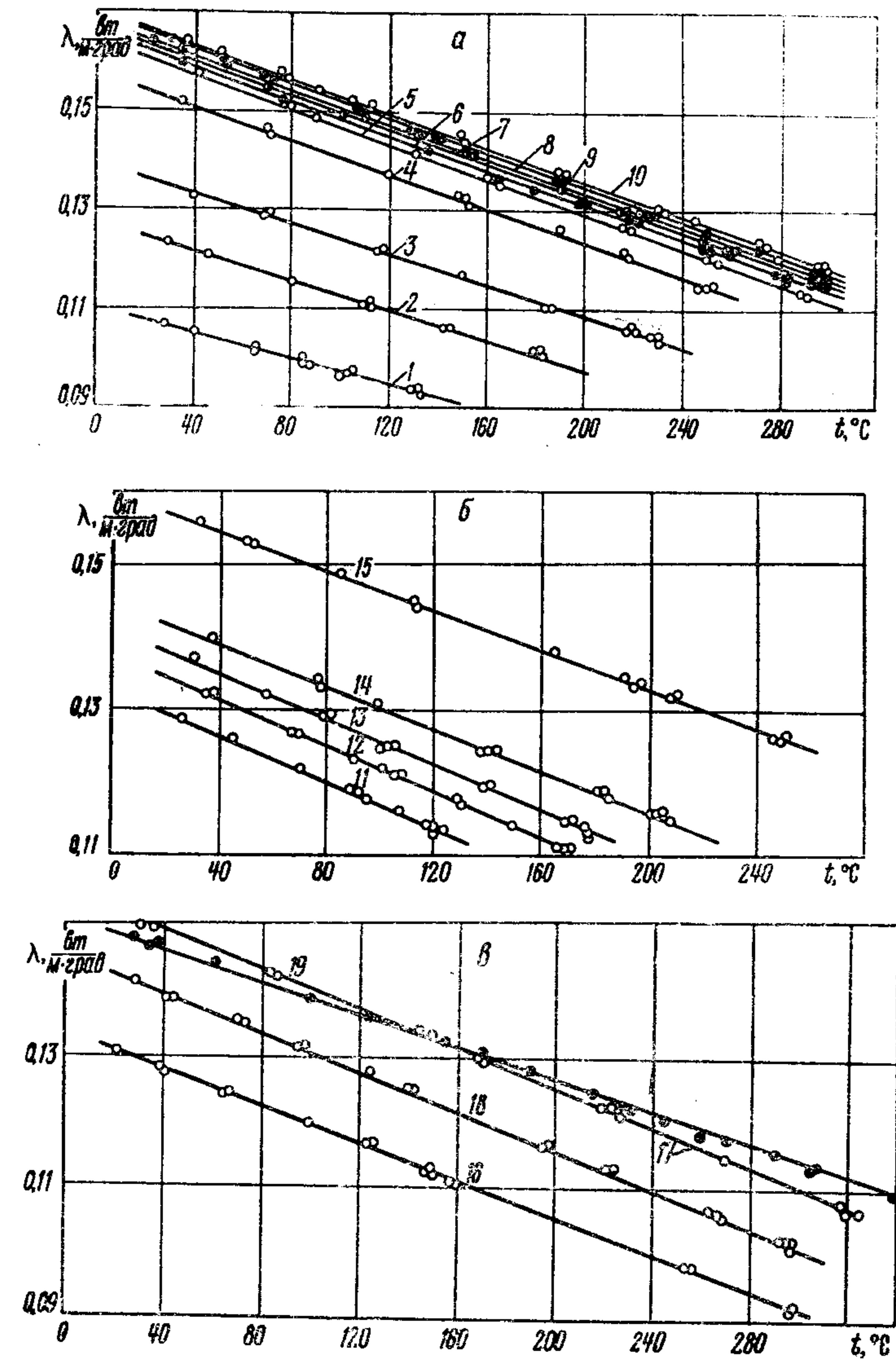
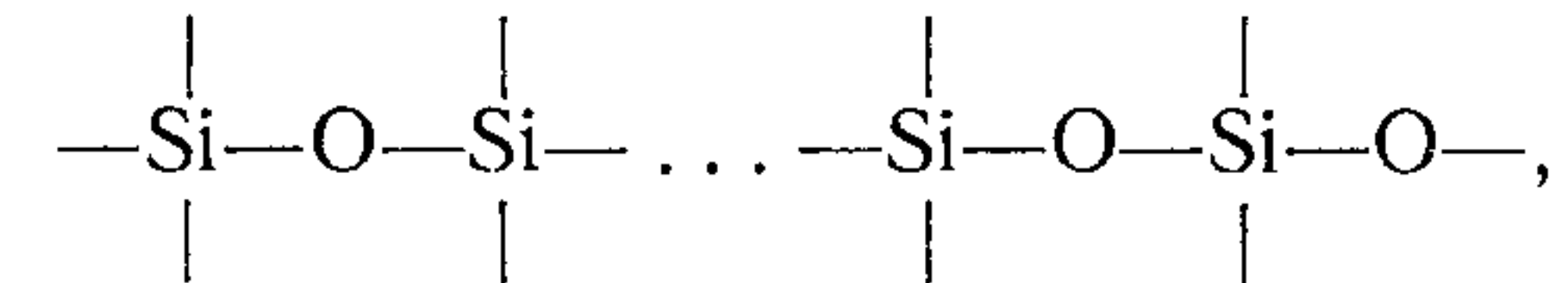


Рис. 28. Зависимость теплопроводности от температуры:  
 а — ПМС (1 — ПМС-1,5; 2 — ПМС-5; 3 — ПМС-10; 4 — ПМС-50; 5 — ПМС-100; 6 — ПМС-200; 7 — ПМС-400; 8 — ПМС-476; 9 — ПМС-700; 10 — ПМС-1000); б — ПЭС (11 — ПЭС-1; 12 — ПЭС-2; 13 — ПЭС-3; 14 — ПЭС-4; 15 — ПЭС-5); в — ПФМС (16 — ПФМС-2/5Л; 17 — ПФМС-4; 18 — ФМ-1322; 19 — ПФМС-6)

цепочка состоит из большого количества чередующихся атомов кремния и кислорода:



где свободные валентности кремния замещены метильными, этильными или фенильными радикалами. Термическая стойкость и энергия связи кремния с кислородом чрезвычайно высоки. У полиорганосилоксанов атом кремния, кроме кислорода, связан еще с органическими радикалами, термическая стойкость которых значительно ниже, чем у многих кремнийорганических соединений.

Свойства линейных полиорганосилоксанов зависят от химической структуры, формы и объема молекулы [132].

Органические радикалы у полиорганосилоксанов вращаются относительно оси кремний — углерод. Вследст-

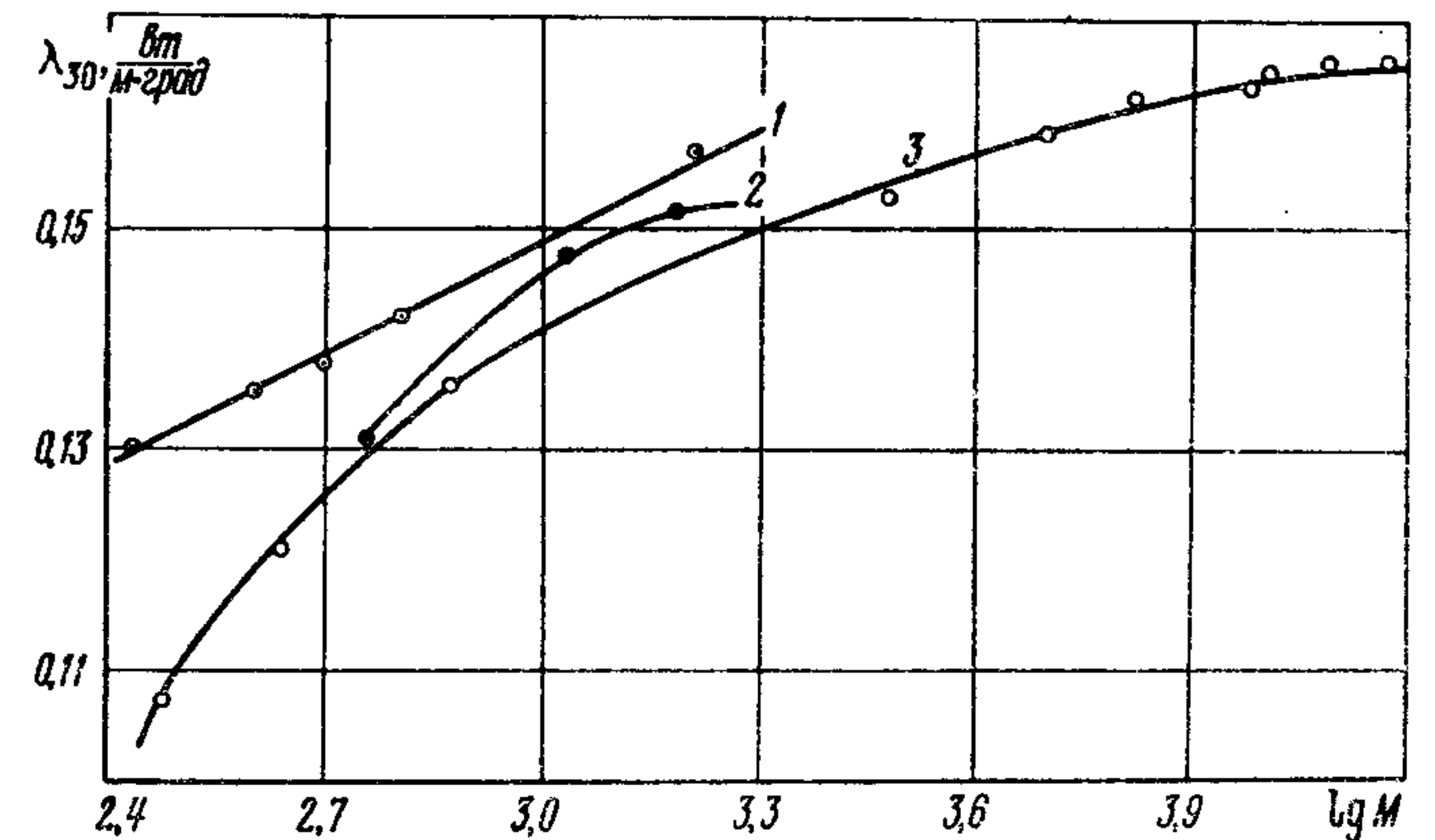


Рис. 29. Зависимость теплопроводности от молекулярного веса:  
 1 — ПЭС; 2 — ПФМС; 3 — ПМС

вие этого [139] атомы водорода в радикалах занимают больше места, чем в неподвижных радикалах, что приводит к увеличению расстояния между соседними молекулами и ослаблению межмолекулярного взаимодействия. Это в свою очередь обуславливает более низкую температуру кипения, малую вязкость и теплоту испарения силоксанов по сравнению с аналогичными свойствами углеводородов равной молекулярной массы.



Антиадгезионные свойства полиорганосилоксанов обусловлены своеобразной ориентацией их молекул на твердой поверхности. Молекулы в пристенном слое располагаются так, что кислород силоксановой группы направлен к твердому телу, а углеводородные радикалы — в противоположную сторону [132], что приводит к большому краевому углу смачивания [140].

Исследования полиорганосилоксановых жидкостей [141—145] в диапазоне температур 20—300 °С при атмо-

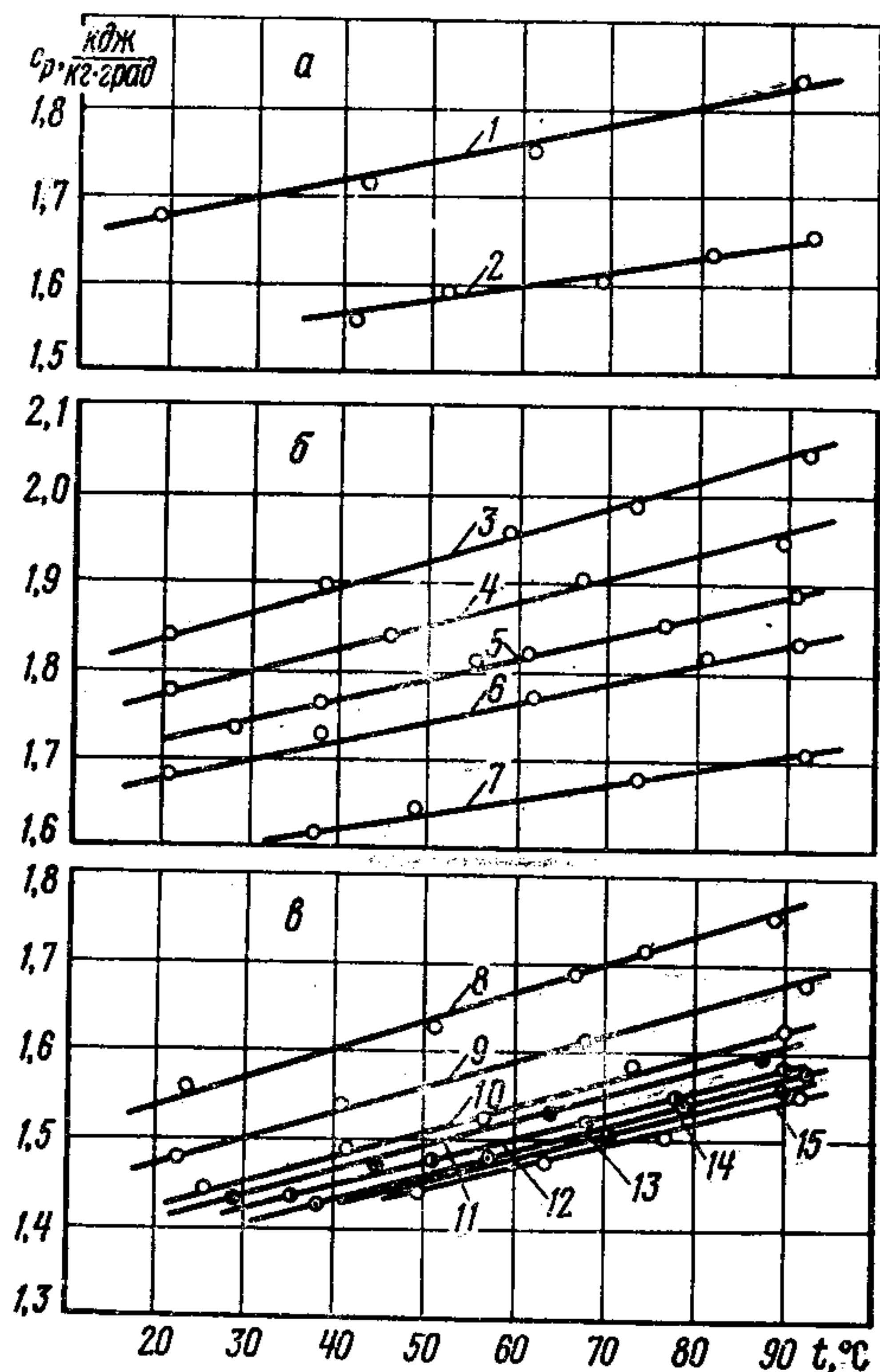


Рис. 30. Температурная зависимость теплоемкости полиорганосилоксанов:

*a*—ПФМС (1—ПФМС-2/5Л; 2—ПФМС-4); *б*—ПЭС (3—ПЭС-1; 4—ПЭС-2; 5—ПЭС-3; 6—ПЭС-4; 7—ПЭС-5); *в*—ПМС (8—ПМС-10; 9—ПМС-50; 10—ПМС-100; 11—ПМС-200; 12—ПМС-400; 13—ПМС-476; 14—ПМС-700; 15—ПМС-1000)

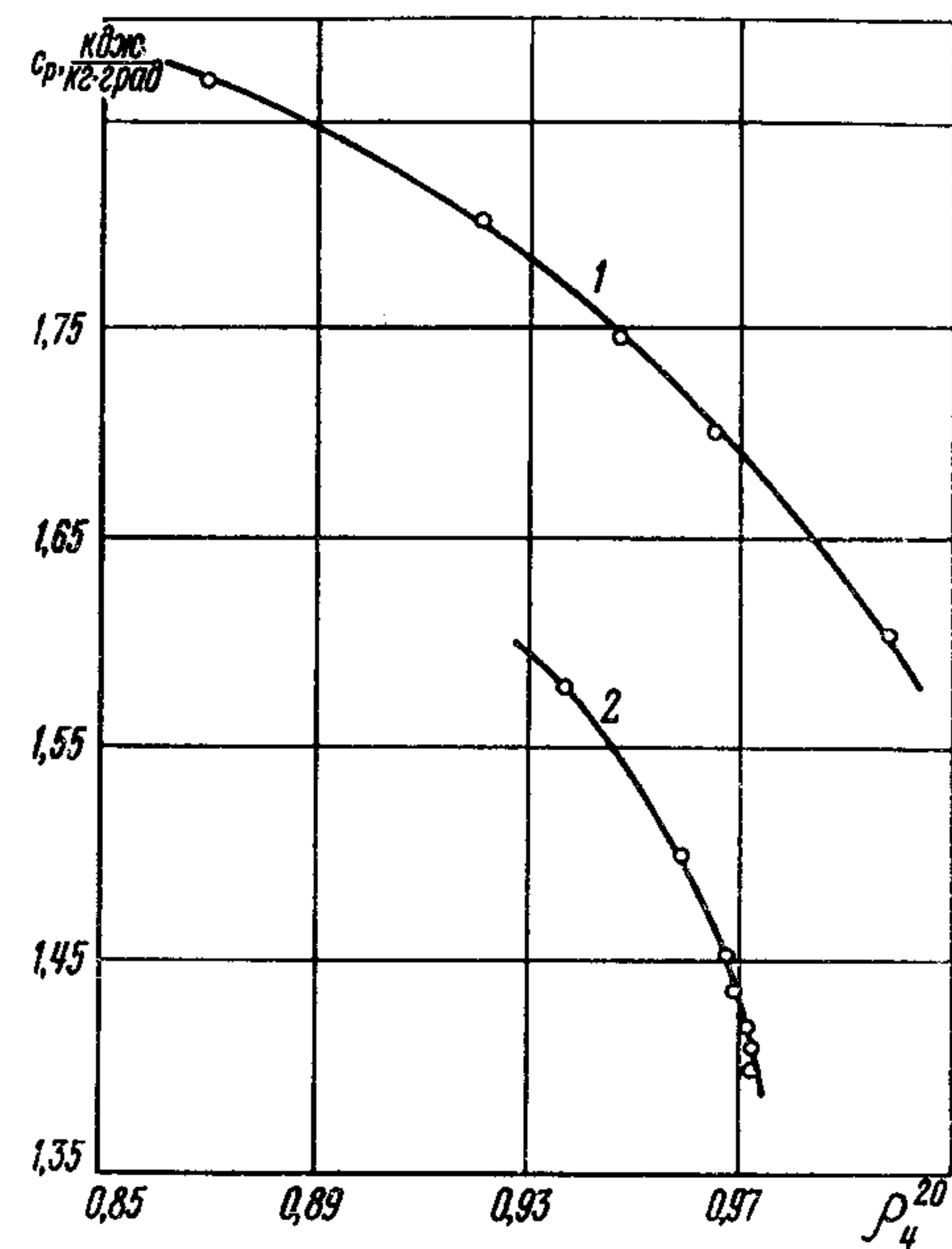


Рис. 31. Зависимость теплоемкости от плотности:  
1—ПЭС; 2—ПМС

ферном давлении показали, что теплопроводность с повышением температуры уменьшается и описывается уравнением

$$\lambda = \lambda_{30} [1 - \alpha (t - 30)],$$

где  $\lambda_{30}$  — теплопроводность при 30°, *вт/м·град*;  $\alpha$  — температурный коэффициент теплопроводности, *1/град*.

Как показали исследования, наблюдается строгая закономерность в расположении политерм теплопроводности в группах, сходных по структуре веществ (рис. 28, *a*, *б*, *в*). Значения теплопроводности для силоксанов гомологического ряда располагаются тем выше, чем больше молекулярный вес и количество атомов Si в молекуле. Однако с ростом молекулярного веса теплопроводность силоксанов возрастает неравномерно, стремясь к некоторому пределу (рис. 29).

Коэффициент теплопроводности полиэтилсилоксановых жидкостей с одинаковыми молекулярным весом и количеством атомов кремния в молекуле оказывается большим, чем у полиметилсилоксановых. Замена метилсилокси- на метилфенилсилокси-звеньев (например, ПМС-5 и ПФМС-2/5Л) приводит к увеличению теплопроводности.

У полиметилфенилсилоксанов теплопроводность возрастает с числом метилфенилсилокси-звеньев (например, ПФМС-4 в сравнении с ПФМС-2/5Л).

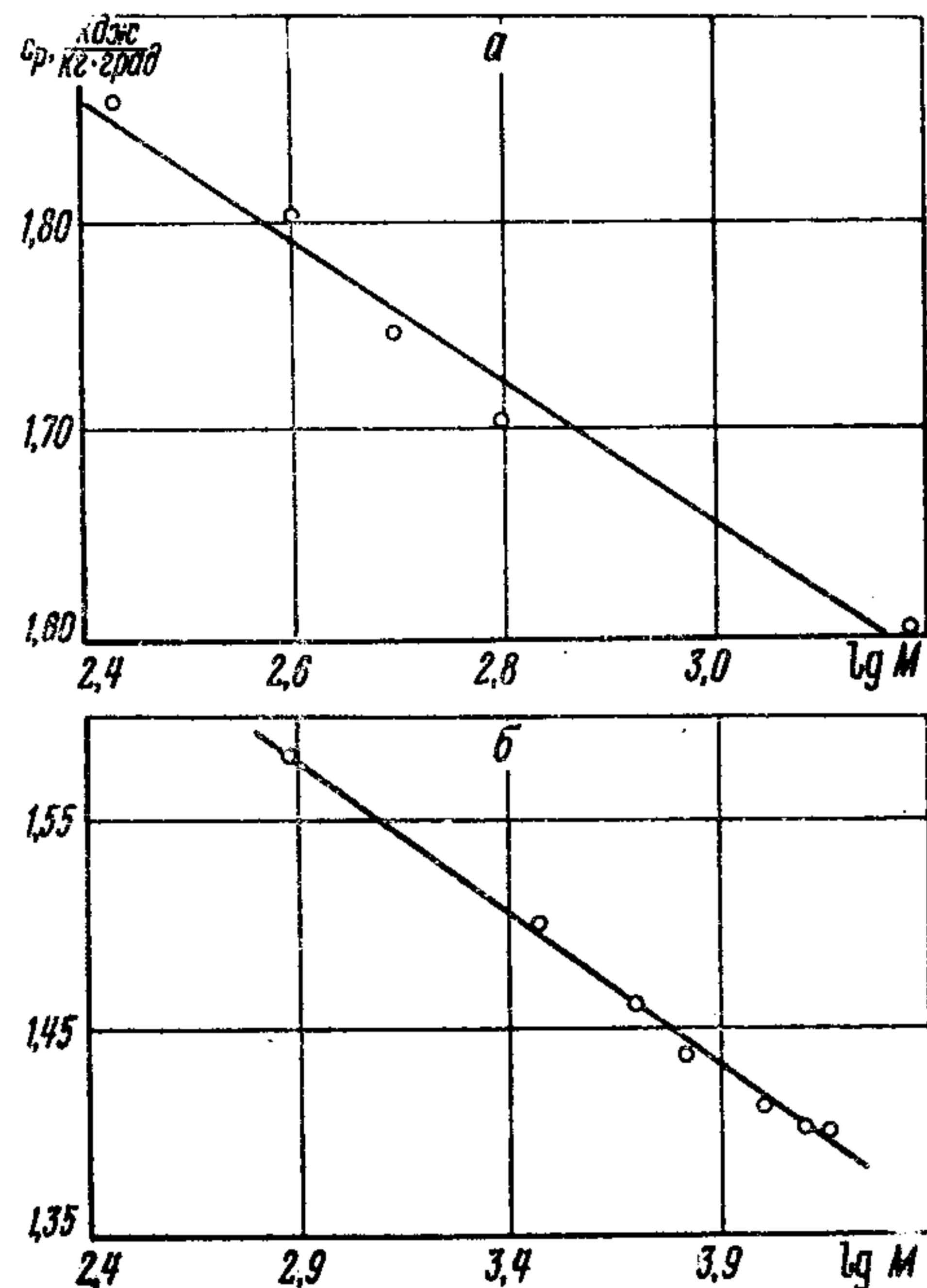


Рис. 32. Зависимость теплоемкости от молекулярного веса полиорганосилоксанов:  
а—ПЭС; б—ПМС

Теплоемкость всех исследованных полиорганосилоксановых жидкостей (ПМС, ПЭС, ПФМС) с погрешностью  $\pm 0,5\%$  описывается линейным уравнением

$$c_p = c_{p_{30}} [1 + \beta (t - 30)],$$

где  $c_{p_{30}}$  — удельная теплоемкость при  $30^\circ\text{C}$ , дж/кг·град;  
 $\beta$  — температурный коэффициент теплоемкости,  $1/\text{град}$ .

Анализ экспериментальных данных показал, что исследуемые жидкости являются «нормальными» и их теплоемкость, как у большинства органических сред, увеличивается с повышением температуры. Здесь также наблюдается определенная закономерность в расположении политерм каждого гомологического ряда (рис. 30). Теплоемкости ПФМС близки по значениям к ПМС при равном содержании атомов кремния в молекуле.

Температурные коэффициенты теплоемкости для всех исследуемых жидкостей закономерно уменьшаются с повышением количества кремния или молекулярного веса (рис. 31, 32).

Коэффициент температуропроводности данных полиорганосилоксанов можно вычислить по известному соотношению между теплоемкостью, теплопроводностью и плотностью.

## МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ МЕТОДОВ

В основу любого метода определения теплофизических характеристик материалов положено решение задачи теплопроводности, устанавливающее связь между временными и пространственными изменениями температуры тела под действием источника тепла. Так как температурное поле тела зависит от его теплофизических свойств, то по известному изменению температуры в одной или в нескольких точках испытуемого тела можно вычислить его коэффициенты теплопроводности или температуропроводности. Однако это не всегда удается выполнить, поскольку решения дифференциальных уравнений теплопроводности второго порядка обычно представляют собой сложные функциональные зависимости между временными и пространственными изменениями температуры тела. Поэтому при разработке методов стремятся использовать несложные решения (в основном с одномерным тепловым потоком) при тех начальных и граничных условиях, которые можно реализовать в теплофизическом эксперименте.

Существующие методы определения теплофизических характеристик материалов можно разделить на две группы: 1) методы стационарного теплового потока; 2) методы нестационарного теплового потока.

В методах первой группы тепловой поток, проходящий через тело или систему тел, остается постоянным по величине и направлению, т. е. температурное поле будет стационарным. Для этого случая используются закон Фурье в виде

$$Q = -\lambda \frac{\partial t}{\partial n} F \quad (3.1)$$

и дифференциальное уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0, \quad (3.2)$$

справедливое для веществ, физические свойства которых не зависят от температуры.

Приведенные уравнения (3.1) и (3.2) не имеют общего решения. Получены их частные решения [41—42] применительно к телам определенной геометрической формы при конкретно заданных условиях однозначности; именно они и используются при постановке различных экспериментов. Решения дифференциальных уравнений (3.1) и (3.2) применительно к одномерным температурным полям для тел простой геометрической формы позволяют вычислить коэффициент теплопроводности из соотношения

$$\lambda = \frac{Q}{t_1 - t_2} K \text{ вт/м}\cdot\text{град}, \quad (3.3)$$

где  $Q$  — тепловой поток, вт;  $K$  — коэффициент формы исследуемого материала — выражается зависимостями соответственно для неограниченного плоского, цилиндрического, а также шарового слоев:

$$K_{\text{пл}} = \frac{\delta}{F}, \quad K_{\text{ц}} = \ln \frac{d_2}{d_1} \cdot \frac{1}{2\pi l},$$

$$K_{\text{ш}} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right) [m^{-1}],$$

где  $\delta$  — толщина плоского слоя;  $F$  — его расчетная поверхность, нормальная к направлению теплового потока,  $m^2$ ;  $l$  — длина цилиндрического слоя,  $m$ ;  $d_1$  и  $d_2$  — внутренний и внешний диаметры цилиндрического и шарового слоев исследуемого материала соответственно,  $m$ .

Из выражения (3.3) следует, что для определения коэффициента теплопроводности необходимо измерить тепловой поток  $Q$ , проходящий через исследуемый образец заданных размеров, и перепад температуры  $t_1 - t_2$  на обеих его изотермических поверхностях. Выражение (3.3)

выведено в предположении, что коэффициент теплопроводности является величиной постоянной, не зависящей от температуры. Поэтому температурный перепад в слое исследуемого вещества обычно задается незначительным, порядка нескольких градусов, и истинные значения коэффициента теплопроводности с достаточной точностью можно считать средними в данном интервале температур. Создание теплового потока, постоянного по величине и направлению, требует применения специальных нагревателей и приспособлений для выравнивания температуры.

Важной и трудной задачей является также и создание идеального теплового контакта образца с поверхностью нагревателя. Стационарные методы позволяют определить только величину коэффициента теплопроводности для некоторых фиксированных значений температуры. Полная температурная зависимость строится по данным этих значений из разных опытов. Стационарные методы связаны со значительными затратами времени на подготовку необходимого теплового режима и на проведение самого эксперимента. Длительность единичного опыта может исчисляться несколькими часами, а иногда и сутками из-за малой скорости установления стационарного теплового режима.

Известные методы определения теплофизических характеристик, основанные на закономерностях стационарного теплового потока [43—52], отличаются друг от друга способами учета или компенсации утечек тепла, формой и размерами исследуемых образцов, размещением нагревателей, конструкцией регистрирующего прибора, установок, а также приемами обработки экспериментальных данных.

Стационарные методы являются наиболее точными, так как в установившемся состоянии можно с меньшей погрешностью определить входящие в расчетные формулы тепловые величины. Однако сложность аппаратуры и эксперимента, определение только одного коэффициента теплопроводности сухих материалов при заранее выбранном значении температуры последних, большая продолжительность опыта — все эти ограничения послужили причиной того, что в настоящее время наиболее перспективными считаются нестационарные методы.

Теоретический анализ крайних задач теплопроводности показывает, что комплексное определение теплофи-

зических характеристик возможно лишь при помощи методов, основанных на решении уравнений нестационарного поля температур. Эти методы свободны от многих недостатков, присущих стационарным методам, однако дают большую погрешность в определении искомых величин. Основное преимущество нестационарных методов состоит в том, что из данных одного непродолжительного опыта можно определить тепло- и температуропроводность исследуемого материала, а в квазистационарном режиме возможно выявить и температурную зависимость этих величин [53—70].

Форма испытываемых образцов как для стационарных, так и нестационарных методов может быть различной (цилиндр, шар, пластина, стержень и т. д.) и зависит от выбранного метода и физико-механических свойств материала.

При исследовании тепловых параметров методом нестационарного теплового потока используются решения дифференциальных уравнений (3.1) и (3.2), которые в этом случае имеют вид

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = -\lambda \frac{\partial t}{\partial r} F, \quad (3.4)$$

$$c_p \rho \frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right). \quad (3.5)$$

Решения уравнений (3.4) и (3.5), как и в случае стационарного теплового режима, приобретают простой вид для тел правильной геометрической формы и определенных граничных условий. При этом имеется возможность установить характер зависимости температурного поля от времени в разных стадиях развития теплового процесса. В начальный период эти зависимости обычно довольно сложны и описываются математически бесконечными рядами. В последующей, основной стадии они становятся более упорядоченными и математически выражаются более простыми функциями, так как изменения температуры в каждой точке тела перестают зависеть от начальных условий. Методы определения тепловых свойств веществ могут базироваться на решениях задач теплопроводности, полученных применительно как к начальной, так и к основной стадии развития процесса переноса

тепла. Теория теплопроводности в начальной стадии процесса позволяет из эксперимента найти одновременно несколько тепловых параметров, а при непрерывном изменении температуры можно сразу получить соответствующую кривую изменения параметра в широком интервале температур. Таким образом, нестационарные методы определения теплофизических свойств материалов имеют ряд преимуществ перед стационарными — кратковременность проведения эксперимента, комплексность определения коэффициентов тепло- и температуропроводности, малые размеры образцов и относительная простота измерительных схем и установок.

Для определения теплофизических характеристик полимеров в твердом состоянии целесообразно применять такие методы, в которых используются плоские образцы в форме пластин или стержней, так как полимерные материалы выпускаются промышленностью в основном в листовом или блочном виде.

В связи с этим рассмотрим методы, для которых используются плоские образцы. Не задаваясь целью подробного изложения этих хорошо известных методов, которое дано в монографии [71], отметим вкратце их существенные особенности.

## 2. СТАЦИОНАРНЫЙ МЕТОД ПЛОСКОГО СЛОЯ

**Абсолютный вариант.** Исследуемому материалу придается форма круглой или квадратной пластинки, размеры которой должны соответствовать следующему неравенству:

$$\delta \leq \frac{1}{10} D, \quad (3.6)$$

где  $D$  — диаметр (или сторона) пластины.

Для создания температурного перепада по толщине пластины одна поверхность ее нагревается, а другая охлаждается, при этом в силу соотношения (3.6) удается получить одномерный тепловой поток через исследуемый образец. Нагреватель имеет также плоскую форму. Учитывая необходимость получения надежных опытных данных и наложения определенных ограничений на продолжительность самого опыта, толщину пластины обычно

выбирают в пределах 3—15 мм. При этом принимаются меры к защите боковой поверхности образца и нагревателя от потерь тепла в окружающую среду. С этой целью применяются тепловая изоляция или охранные электрические нагреватели, устраняющие неучитываемые потери тепла. Охранные нагреватели работают более надежно, если используются устройства для автоматического выравнивания температур.

В современных приборах применяются преимущественно электрические нагреватели, выполненные из никрома, вольфрама, нержавеющей стали и других материалов. Существенным условием правильности определения коэффициента теплопроводности является отсутствие воздушных зазоров между поверхностью образца и плоскостями нагревателя и холодильника. Ошибка за счет этого контактного сопротивления может достигать 30—50% при толщине 0,2—1 мм.

Исследуемый образец 1 зажимается между нагревателем 2 и холодильником 9 (рис. 33). Для плотного прилегания образца к горячей и холодной поверхностям прибора без воздушных зазоров предусмотрено специальное зажимное устройство. Обогрев производится с помощью двух электронагревателей — основного 2 (круглого) и вспомогательного 3, выполненного в виде кольца. Расходуемая в них электроэнергия измеряется точными приборами — амперметром и вольтметром. Кольцевой нагреватель служит для компенсации или предотвращения утечек тепла от образца в радиальном направлении.

При установленном тепловом режиме тепло, выделяемое в основном нагревателе, полностью проходит через испытуемый материал и воспринимается водой, циркулирующей через холодильник. За счет охранных нагревателей 1 создается одномерный тепловой поток через образец. В качестве расчетной поверхности принимается поверхность основного нагревателя.

Температура поверхностей исследуемого образца измеряется с помощью двух термопар 4 и 5, а вспомогательные термопары 6—8 служат для контроля работы кольцевого нагревателя настройки нижнего охранных нагревателя. Коэффициент теплопроводности исследуемого образца вычисляется по уравнению

$$\lambda = \frac{Q\delta}{(t_1 - t_2) F}. \quad (3.7)$$

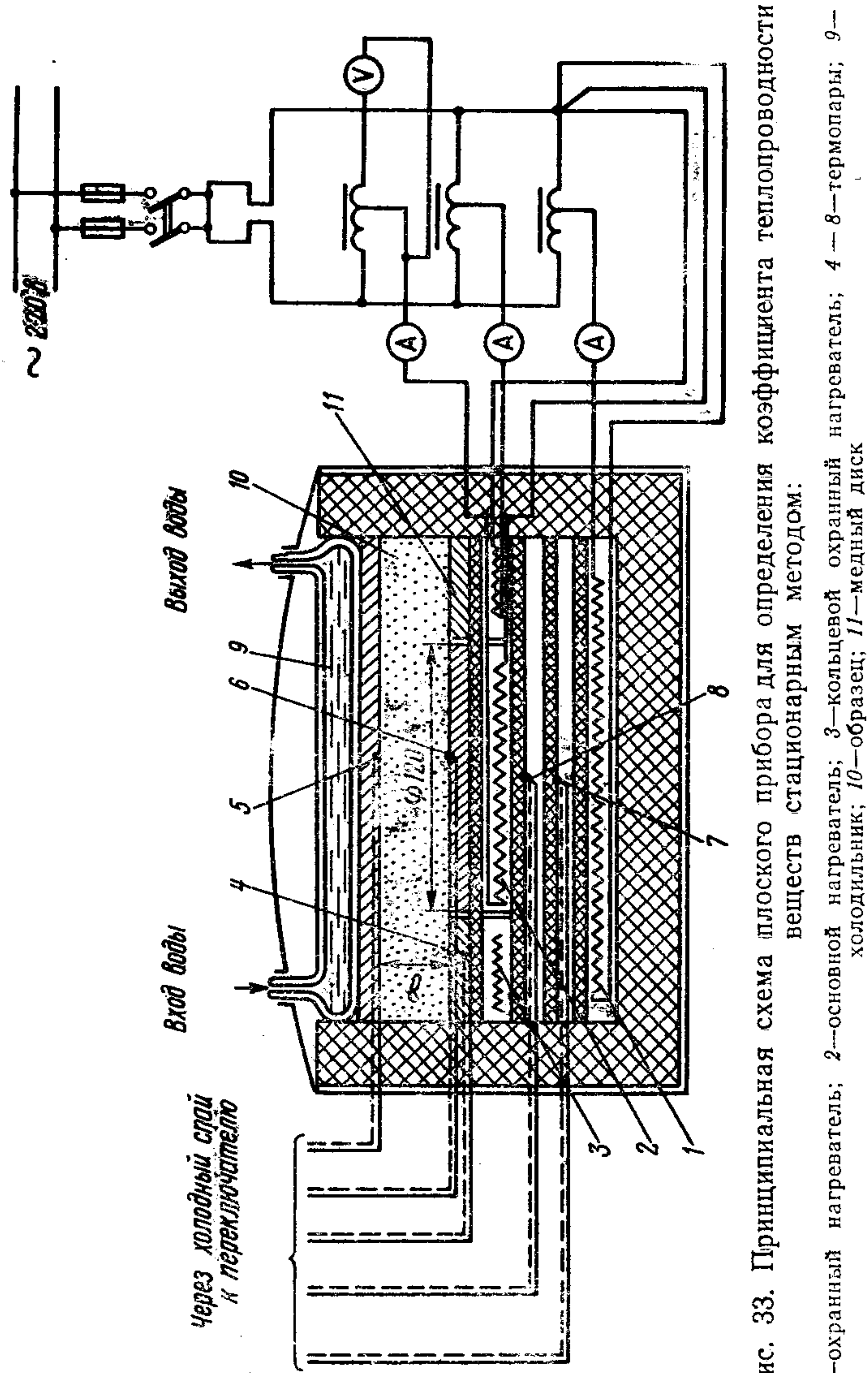


Рис. 33. Принципиальная схема плоского прибора для определения коэффициента теплопроводности веществ стационарным методом.

1—охранный нагреватель; 2—основной нагреватель; 3—кольцевой охранный нагреватель; 4—образец; 5—медный диск; 6—охлаждающий; 7—охлаждающий; 8—термопары; 9—охлаждающий; 10—охлаждающий; 11—медный диск.

Тепловой поток определяется по расходу электроэнергии в основном нагревателе.

**Относительный вариант.** При относительном определении коэффициента теплопроводности материалов по данным теплопроводности некоторого эталона удается избавиться от необходимости измерять тепловые потоки.

Исследуемый образец помещается между пластинками эталона, для которого известна температурная зависимость коэффициента теплопроводности. По измерению градиентов температур в эталоне и исследуемом образце определяют мощность проходящего через них теплового потока, используя при этом приведенное соотношение (3.7). Получаем выражение

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta t_0}{\Delta t},$$

где  $\Delta t_0$  и  $\Delta t$  — перепад температуры на эталоне и исследуемом образце для  $F_0 = F$  и  $\delta_0 = \delta$ .

Для этого случая конструкция плоского прибора такая же, как и для абсолютного варианта. В Институте технической теплофизики АН УССР на основе стационарного теплового режима разработан прибор, предназначенный для определения коэффициента теплопроводности тел, жидкостей и газов методом плоской пластины.

Действие прибора основано на непосредственных измерениях пронизывающего образец теплового потока, разности температур между плоскостями испытуемого материала и его толщины.

Для измерения образцы выполняют в виде дисков диаметром 100 мм или пластин  $100 \times 100 \text{ мм}^2$  толщиной 2—10 мм. Поверхности должны быть тщательно обработаны ( $\nabla 7 \div \nabla 8$ ), допуск на непараллельность не превышает 0,1 мм.

Прибор состоит из следующих основных элементов: нагревателя, холодильника, измерителя теплового потока, индикатора для определения толщины образца и термопар, регистрирующих температуры холодной и нагретой поверхностей образца. Измерение теплового потока осуществляется с помощью малогабаритного плоского высокочувствительного датчика, размещенного в средней части плоскости холодильника, что позволяет не только значительно упростить технику эксперимента, но и отка-

заться от объемных охранных приспособлений, поскольку датчик непосредственно регистрирует тепловые потоки через испытуемый образец.

Нагреватель представляет собой массивный медный цилиндрический блок, в специальные пазы которого помещена изолированная от корпуса спираль из нихромовой проволоки. Нагреватель питается от сети 220 в через стабилизатор и автотрансформатор, мощность его не должна превышать 80 вт, что обеспечивает получение тепловых потоков через образец  $(0,15 \div 5,00) \cdot 10^3$  вт/м<sup>2</sup>. Холодильником служит металлический полый цилиндрический сосуд, омываемый изнутри термостатированной жидкостью от термостата.

В качестве регистрирующего прибора сигналов датчика и термопар используется обычный потенциометр типа Р-306. Погрешность измерения прибора  $\pm 5\%$ , а время выхода его на стационарный режим 60 мин. Такой прибор удобен в эксплуатации и может быть использован в любой лаборатории для измерения коэффициента теплопроводности полимерных материалов в диапазоне температур 20—300 °С.

### 3. МЕТОД ИСТОЧНИКА ПОСТОЯННОЙ МОЩНОСТИ

Определение коэффициентов тепло- и температуропроводности материалов методом постоянного плоского источника тепла [72] основано на использовании закономерностей нестационарного нагрева двух полуограниченных стержней из одного и того же материала, между которыми помещен плоский нагреватель постоянной мощности.

Решение уравнения теплопроводности в этом случае имеет вид

$$\Delta t_x = t(x, \tau) - t_0 = \frac{2g \sqrt{a\tau}}{\lambda} \operatorname{ierfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{a\tau}} \right). \quad (3.8)$$

Температура нагревателя, определяемая из решения (3.8), для случая  $x=0$  выражается зависимостью

$$\Delta t_x = \frac{2g \sqrt{a\tau}}{\lambda \sqrt{\pi}}. \quad (3.9)$$

По измерениям перепада температуры нагревателя  $\Delta t_n$  и стержня  $\Delta t_x$  на расстоянии  $x$  от него вычисляются по формулам:

тепловая активность

$$b = \frac{\lambda}{\sqrt{a}} = \frac{2g \sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi} \Delta t_n}; \quad (3.10)$$

коэффициент температуропроводности

$$a = \frac{x^2}{4\tau \operatorname{ierfc}^{-1} \left( \frac{\Delta t_x}{\Delta t_n} \right)}; \quad (3.11)$$

коэффициент теплопроводности

$$\lambda = b \sqrt{a}; \quad (3.12)$$

удельная теплоемкость

$$c = \frac{\lambda}{a\rho} \quad (3.13)$$

( $\rho$  — плотность исследуемого материала).

Коэффициент температуропроводности можно вычислять и по времени запаздывания температуры стержня в точке  $x$  относительно температуры нагревателя. Если в момент времени  $\tau_2$  температура в точке  $x$  соответствует  $\Delta t_x$ , то такая же температура на нагревателе была ранее, в момент времени  $\tau_1$ .

Используя выражения (3.8) и (3.9), определяем коэффициент температуропроводности.

При измерении коэффициента температуропроводности по формуле (3.11) отпадает необходимость в градуировке термопар. Расчетные формулы (3.10) — (3.13) позволяют рассчитать теплофизические параметры исследуемого материала по измеренным величинам ( $g$ ,  $\Delta t_x$ ,  $\Delta t_n$ ,  $\tau$ ,  $x$ ) из одного непродолжительного опыта. Экспериментальное оформление метода несложное. Из исследуемого материала изготавливаются два параллелепипеда размерами  $50 \times 50 \times 60$  мм<sup>3</sup>, между которыми помещается тонкий плоский нагреватель 2 с наклеенной на него термопарой. По центру стержня на небольшом расстоянии  $R = (5-8)$  мм

от нагревателя помещают вторую термопару. Для непосредственного измерения избыточных температур  $T_1$  и  $T_H$  используют дифференциальные термопары; их холодные слои помещают в удаленную от нагревателя часть стержня  $T_0$ , температура которой во время опыта не меняется (рис. 34). Вся эта система зажимается в трубчатке во избежание контактных тепловых сопротивлений между образцом и нагревателем. С целью повышения

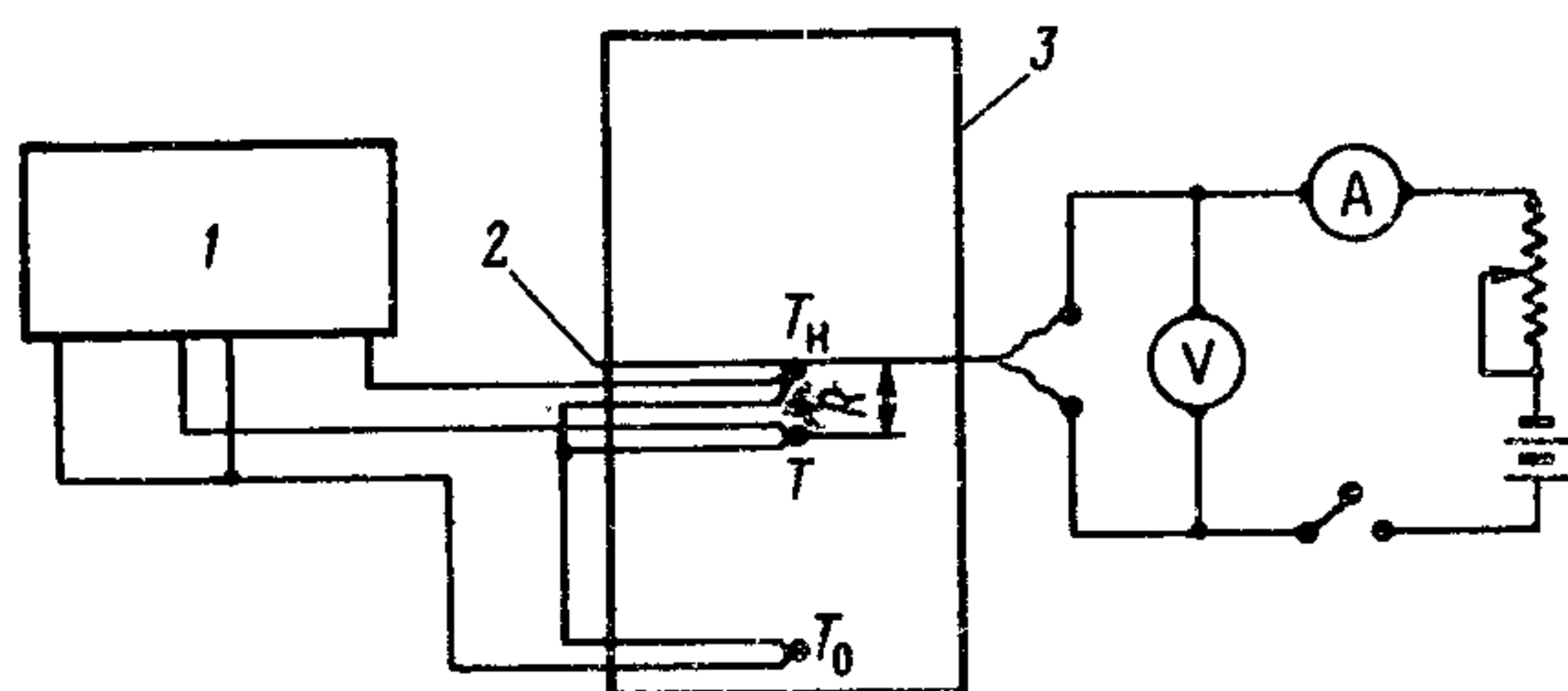


Рис. 34. Принципиальная схема экспериментальной установки:

1—самопишущий потенциометр; 2—плоский нагреватель; 3—образец

точности и надежности измерения расстояния  $x$  пластина из исследуемого материала изготавливается отдельно, измеряется ее толщина, а остальные длины соответствуют торцовым размерам стержня. Спары термопар располагаются в центральной части нагревателя и пластинки, где температурное поле не искажается боковыми утечками тепла при указанных выше размерах исследуемых образцов. Второй стержень служит для создания одномерного симметричного теплового потока в исследуемом образце. Нагреватель питается стабилизированным напряжением, а постоянная мощность  $q$ , подаваемая на него, измеряется при помощи вольтметра и амперметра (или ваттметра). Дифференциальные термопары присоединяются к электронному потенциометру с градуировкой 0—1 мВ для автоматической записи температур  $\Delta t_H$  и  $\Delta t$ . Удельный тепловой поток вычисляется по формуле

$$q = P/2S,$$

где  $P$  — мощность нагревателя, Вт;  $S$  — его площадь, м<sup>2</sup>. Продолжительность опыта составляет 5—7 мин.

Принципиальная схема установки изображена на рис. 34.

На основе описанного метода в Институте тепло- и массообмена АН БССР на этом принципе создан прибор, обеспечивающий автоматизацию проведения эксперимента и облегчающий вычислительную работу при нахождении теплофизических характеристик различных материалов. Упрощенный вариант описанного выше метода приводится в работе [78].

#### 4. КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЕ МЕТОДЫ

Для исследования теплофизических свойств листовых полимерных (или изоляционных) материалов толщиной 1—5 мм разработано достаточное количество методов и приборов [73—77], позволяющих определить коэффициент тепло- и температуропроводности в широком интервале температур (—180÷400 °С). К ним в первую очередь следует отнести приборы, основанные на закономерностях квазистационарного теплового нагрева [73]. Такие приборы позволяют определять температурную зависимость теплофизических характеристик исследуемого материала в процессе его разогрева по линейному закону (нагревание с постоянной скоростью).

**Абсолютный вариант.** Из анализа решения задач теплопроводности [41, 42] следует, что при таком темпе нагрева, начиная с определенного момента времени, температура любой точки тела становится линейной функцией времени, а распределение температуры в одномерной задаче для неограниченной пластины описывается законом квадратичной параболы:

$$\theta = \frac{t(x, \tau) - t_0}{t_c - t_0} = 1 + \frac{bx}{t_c - t_0} - \frac{b^2 R^2}{3at_0} \left( 1 + \frac{2}{Bi} - \frac{x^2}{R^2} \right), \quad (3.14)$$

где  $Bi = \frac{\alpha R}{\lambda}$  — критерий Био, характеризующий процесс теплообмена тела с окружающей средой;  $b$  — скорость нагревания среды;  $t_c$  — температура окружающей среды ( $t_c(\tau) = t_0 + b\tau$ ). Из решения (3.14) следует, что перепад температуры между поверхностью пластины  $t(R, \tau)$  и любой его точкой  $t(x, \tau)$  обратно пропорционален коэффициенту тем-



пературопроводности, а разность температур между средой и поверхностью пластины прямо пропорциональна объемной теплоемкости, т. е.

$$a = \frac{bR^2}{3} \left[ \frac{1 - \frac{x^2}{R^2}}{t_{\text{п}} - t(x, \tau)} \right], \quad (3.15)$$

$$c_p = \frac{3\alpha(t_c - t_{\text{п}})}{2bR}, \quad (3.16)$$

где  $t_{\text{п}} = t(R, \tau)$  — температура поверхности пластины.

Коэффициент теплопроводности вычисляется по известной формуле

$$\lambda = ac_p.$$

Таким образом, по разности температур между поверхностью пластины и какой-либо точки в ней из соотношения (3.15) вычисляется коэффициент температуропроводности, а по перепаду температуры между окружающей средой и поверхностью пластины — объемная теплоемкость. При этом необходимо определить коэффициент теплообмена  $\alpha$  из опытов по нагреванию эталонного образца в тех же условиях.

**Относительный вариант.** Чтобы избежать весьма трудоемкого нахождения коэффициента теплообмена, разработан и экспериментально осуществлен [80] сравнительный метод определения теплофизических характеристик теплоизоляционных материалов при квазистационарном режиме нагрева системы тел, состоящей из эталонных и испытуемых образцов (рис. 35).

Сущность этого метода состоит в том, что испытуемый образец в виде пластины приводят в плотный контакт с эталонным образцом и затем нагревают с постоянной скоростью в жидкой интенсивно перемешиваемой среде ( $\alpha \rightarrow \infty$ ). Температуру измеряют в трех точках — в центре испытуемого образца  $t_{\text{ц}}$ , между эталоном и поверхностью образца  $t_{\text{п}}$  и в окружающей среде  $t_c$ . Вся система заключена в термоизоляционную оболочку.

Коэффициент теплопроводности вычисляется по формуле

$$\lambda = \lambda_0 \frac{2a_0 R (t_c - t_{\text{п}}) - bR(L - R)^2}{4a_0(L - R)(t_{\text{п}} - t_c)}, \quad (3.17)$$

а коэффициент температуропроводности — по формуле (3.15).

Основное достоинство этого метода состоит в том, что в процессе разогрева образца по линейному закону удастся определить температурную зависимость теплофизических параметров исследуемого материала при сравни-

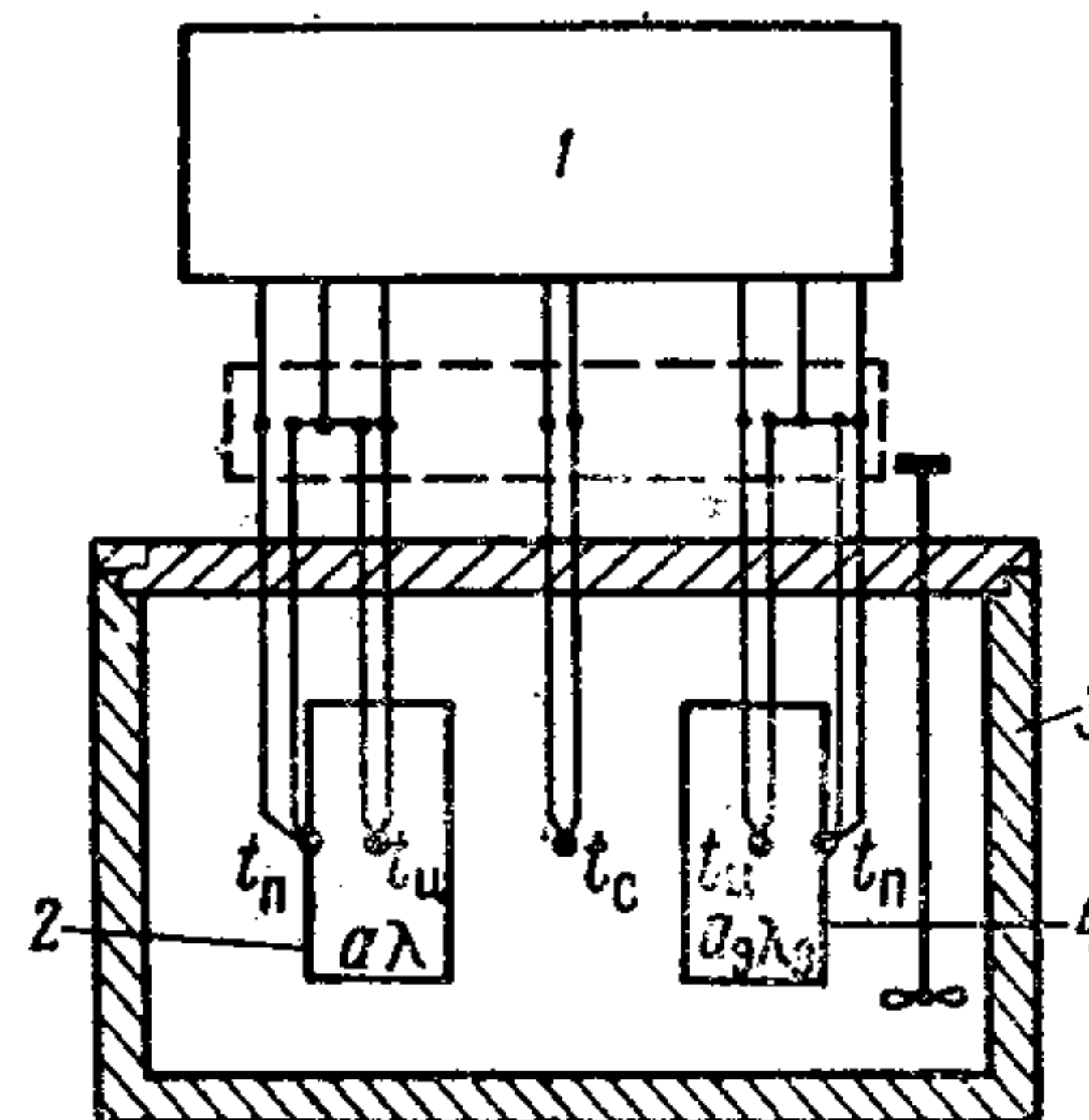


Рис. 35. Схема установки:

1—самопишущий потенциометр; 2—исследуемый образец; 3—тепловая изоляция; 4—эталонный образец

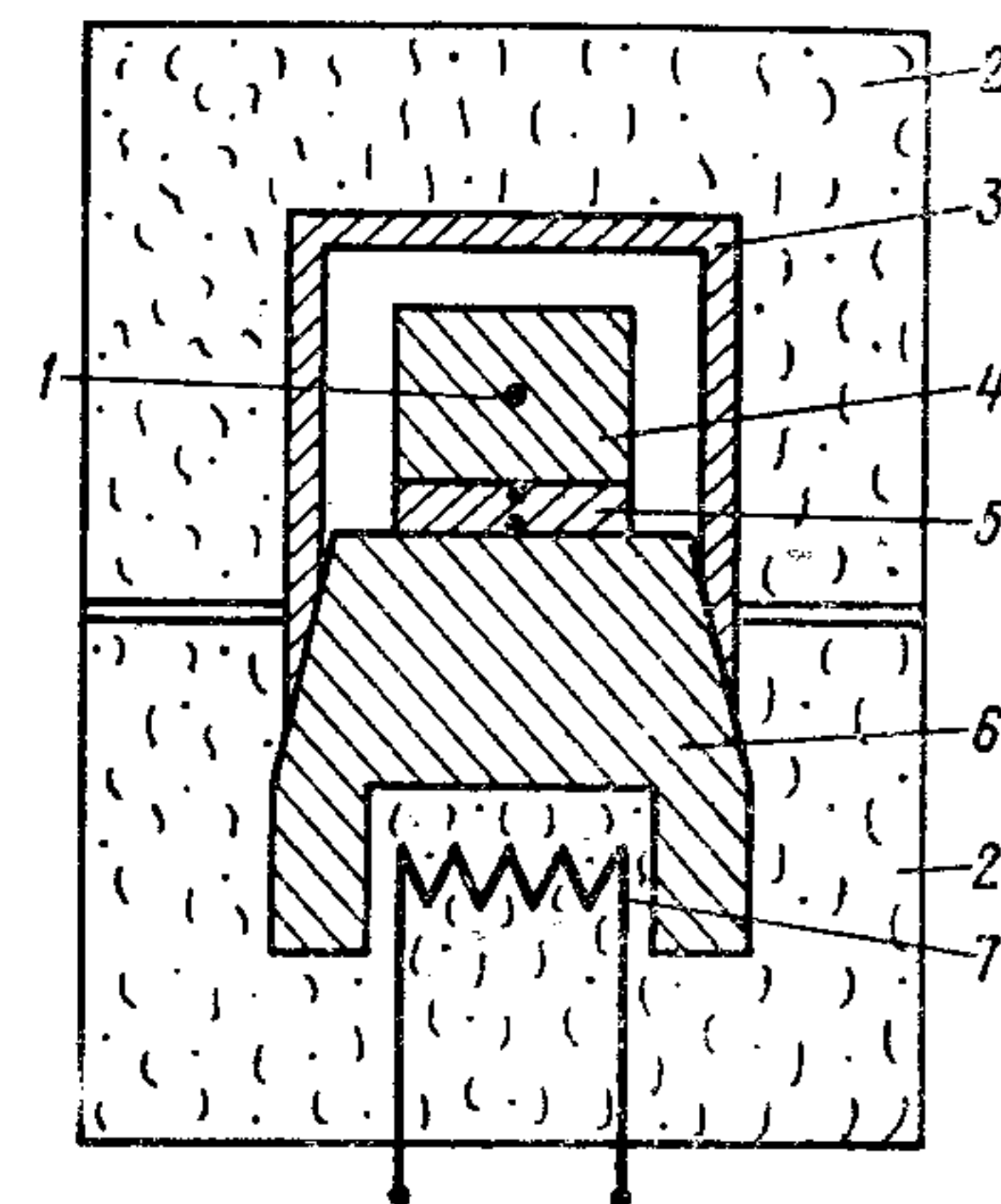


Рис. 36. Схема прибора для определения теплопроводности материалов при монотонном разогреве:

1—термопара; 2—теплоизоляция; 3—охранный колпак; 4—эталонный образец; 5—исследуемый образец; 6—основание металлическое; 7—нагреватель

тельно несложной измерительной схеме и небольшой затрате времени.

Модификация этого метода была предложена в работах [73, 74] применительно к листовым материалам.

## 5. МЕТОДЫ МОНОТОННОГО НАГРЕВА

В Ленинградском институте точной механики и оптики (ЛИТМО) разработана серия методов и приборов для определения теплофизических свойств веществ в широком диапазоне температур при монотонном нагреве испытуемых образцов. Эти приборы рассчитаны на образцы малых размеров и очень компактны. Они состоят из следую-

щих основных элементов: металлического блока из дюрала с массивным основанием 6 (рис. 36), охранного колпака 3, электрического нагревателя 7 и теплозащитной разъемной оболочки 2 с термостатирующей жидкостью. Испытуемый образец 5 имеет форму диска толщиной 0,5—3 мм и помещается между нагреваемым массивным блоком 6 и эталоном 4 с зачеканенными в нем термопарами. Диаметры образца и эталонного стержня составляют 10—20 мм. Тепловой поток через пластину может быть найден по скорости нагрева образца и стержня и по их удельным теплоемкостям, а также по теплопроводности образца и градиенту температур на нем. Следовательно, если измерять скорости нагрева стержня с образцом и перепад температуры в нем, то по известной удельной теплоемкости стержня можно найти коэффициент теплопроводности образца; если измерять скорость нагрева и перепад температур в образце, то по известному коэффициенту теплопроводности можно найти удельную теплоемкость стержня. Расчетные формулы получены в предположении идеального теплового контакта образца со стержнем и основанием блока, одномерности температурного поля в образцах и эталоне и независимости физических свойств от температуры. В противном случае должны вводиться соответствующие поправки.

Коэффициент теплопроводности вычисляется по формуле

$$\lambda = \frac{\delta}{f\Delta t} (c_{p c} \rho_c + 0,5 c_{p_{обр}} \rho_{обр}) \frac{dt_c}{d\tau},$$

а удельная теплоемкость

$$c_{p c} = \frac{1}{\rho_c} \left( \frac{\lambda f}{\delta} \cdot \frac{\Delta t}{dt_c/d\tau} - 0,5 c_{p_{обр}} \rho_{обр} \right).$$

В случае, когда  $c_{p c} \rho_c \gg c_{p_{обр}} \rho_{обр}$ , расчетные формулы имеют вид:

$$\lambda = \frac{\delta c_{p c} \rho_c}{f\Delta t} \cdot \frac{dt_c}{d\tau},$$

$$c_{p c} = \frac{\lambda f \Delta t}{\delta \rho_c dt_c/d\tau},$$

где  $c_{p c}$  и  $c_{p_{обр}}$  — удельные теплоемкости соответственно стержня и образца при средних объемных температурах для данного момента времени;  $\rho_c$ ,  $\rho_{обр}$  — массы стержня и образца;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности пластины;  $f$  — площадь сечения образца;  $\Delta t/\delta$  — температурный градиент в образце.

Скорость измерения средней объемной температуры можно измерять с помощью термопары, расположенной в центральной части стержня. За последние годы в ЛИТМО под руководством проф. Г. И. Дульнева создан также комплекс новых приборов для определения теплофизических свойств материалов в виде малых образцов в диапазоне температур, близких к комнатной [83]. В основу принципа работы этих приборов положены известные закономерности регулярного охлаждения испытуемого образца в изотермической среде [84]. Приборы отличаются простотой конструкции и высокой надежностью. В комплект прибора входят: калориметр, зеркальный гальванометр, секундомер, термометр (для контроля температуры среды) и печь (для нагрева образцов).

## 6. МЕТОД ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА

В последние годы развитие химии привело к созданию большого класса новых тонкослойных полимерных материалов и покрытий. Они находят широкое применение практически во всех отраслях народного хозяйства, в науке и технике благодаря своим высоким антикоррозийным, изоляционным и декоративным качествам. Для рационального и эффективного использования этих материалов необходимо знать их не только физико-химические, но и теплофизические свойства. В частности, эти знания нужны для проведения теплотехнических расчетов аппаратов, приборов и различных конструкций, при изучении тепловых режимов элементов или устройств малых геометрических размеров, так как изоляционные слои и покрытия оказывают существенное влияние на их работу. Справочные данные по тепловым свойствам таких тонкослойных материалов и покрытий почти полностью отсутствуют. Это объясняется тем, что существующие методы определения теплофизических характеристик материалов, не-

смотря на их многочисленность и разнообразие, позволяют проводить испытания образцов сравнительно больших размеров. Определение тепловых свойств материалов малых размеров требует специфического подхода как при постановке задачи теплопроводности, так и при проведении эксперимента, наталкивается на ряд трудностей: применение безынерционного источника тепла, устранение контактных тепловых сопротивлений, создание тонкого покрытия равномерной толщины и ее точное измерение, применение микродатчиков температуры и т. д.

В связи с этим для комплексного определения теплофизических свойств тонкослойных полимерных материалов и покрытий целесообразно использовать методы с эталонными телами [77, 81], которые одновременно являются подложкой покрытий. Следует еще учесть и то обстоятельство, что при нестационарных тепловых процессах измерение теплового потока за короткие промежутки времени в образцах малого размера представляет собой крайне сложную задачу, а измерение температуры в тонком слое толщиной меньше 1 мм практически невозможно осуществить с достаточно высокой точностью.

В Институте тепло- и массообмена АН БССР разработан нестационарный метод, позволяющий вычислить теплофизические параметры ( $\lambda$ ,  $a$ ,  $c\gamma$ ) тонкослойных полимерных материалов по данным одного непродолжительного опыта.

В основу метода положено решение задачи нестационарной теплопроводности для системы тел, состоящей из ограниченного (испытуемый слой, покрытие) и полуограниченного (подложка—эталонное тело) стержней, с граничными условиями первого и четвертого родов [81]. В результате анализа решения указанной краевой задачи разработаны две методики определения теплофизических характеристик тонкослойных материалов и покрытий [82].

**Методика 1.** Теплофизические характеристики определяются по двум температурно-временным точкам в образце следующим образом. На цилиндрический образец (диаметром 30 мм и высотой 25 мм) из эталонного материала с известными коэффициентами тепло- и теплопроводности наносится испытуемое покрытие (слой) толщиной  $R$ . В эталонном образце в точках  $x=R$  и  $x=R+\delta$  предварительно зачеканиваются две тонкие

(50 мк) термопары (рис. 37). Если на свободную поверхность исследуемого слоя (покрытия) будет действовать изотермический источник температуры  $t_c$ , то по времени запаздывания известной температуры в указанных точ-

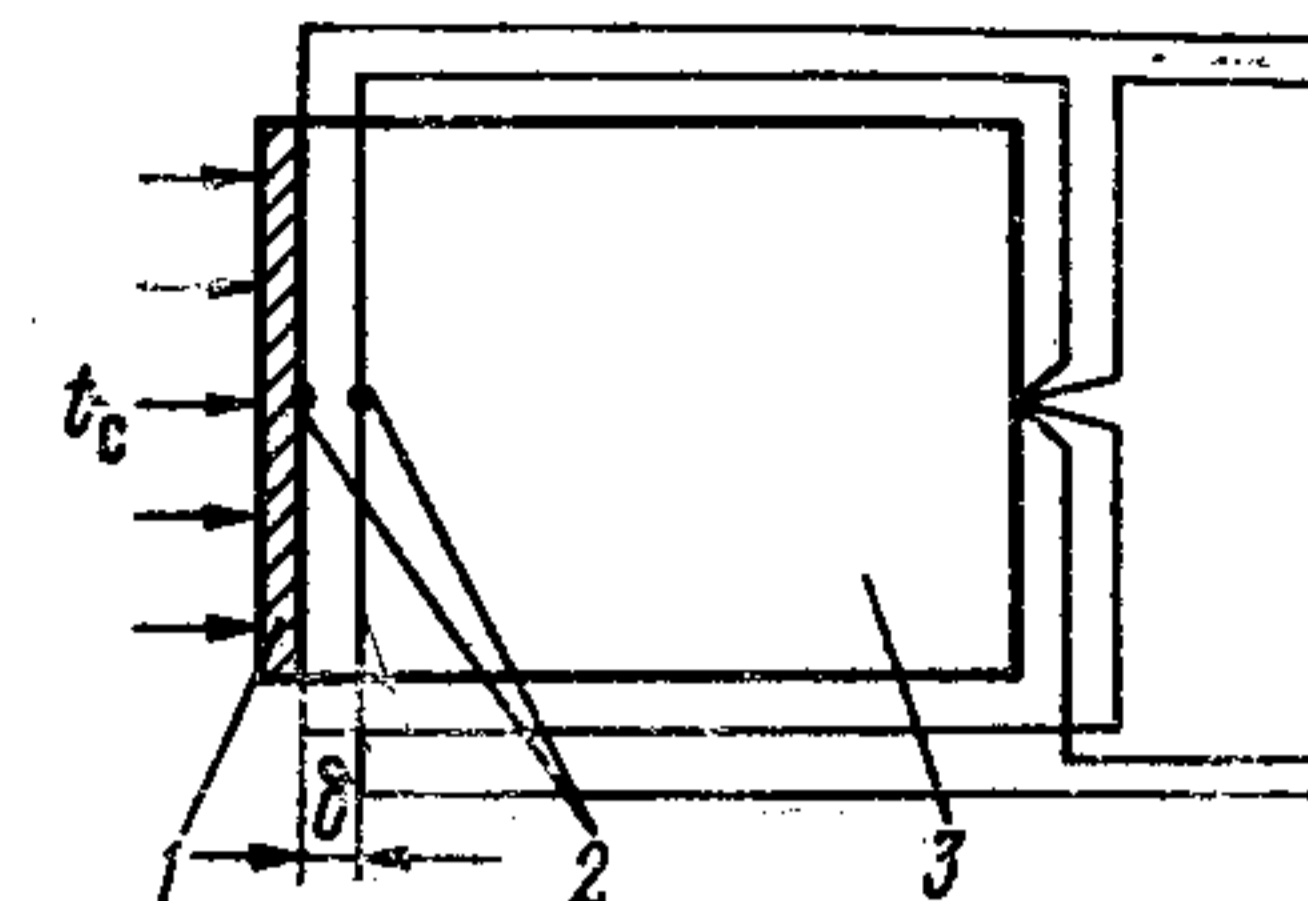


Рис. 37. Исследуемый образец:

1 — исследуемое покрытие ( $R=0,1-1$  мм); 2—термопары; 3—эталон

ках образца можно вычислить теплофизические параметры по следующим формулам:

$$\lambda = \frac{\lambda_0 R \Delta \sqrt{\tau}}{B \delta \sqrt{\tau'}}, \quad (3.18)$$

$$a = \frac{a_0 R^2 \Delta \tau}{\tau' \delta^2}, \quad (3.19)$$

$$c = \frac{\lambda_0 \delta \sqrt{\tau'}}{a_0 \gamma B R \Delta \sqrt{\tau}}, \quad (3.20)$$

где

$$\Delta \sqrt{\tau} = \tau'' - \sqrt{\tau'}; \quad B = \frac{2}{\theta} \operatorname{erfc} \frac{\delta}{2 \sqrt{a_0 \Delta \tau}} - 1;$$

$$\Delta \tau = \tau'' - \tau'; \quad \theta = \frac{t(R, \tau')}{t_c};$$

$\gamma$  — плотность исследуемого слоя.

**Методика 2.** Определение теплофизических характеристик по одной температурно-временной точке в образце несколько упрощает эксперимент, однако на вычисление затрачивается больше времени. Образец имеет такие же размеры, как и в методике 1, только с одной термопарой, расположенной в плоскости  $x=R$ , т. е. на стыке испытуемый слой—эталон.

Расчетные формулы для этого случая имеют вид

$$\lambda = \frac{bR}{2Ak \sqrt{\tau'}}, \quad (3.21)$$

$$a = \frac{R^2}{4ak\tau'}, \quad (3.22)$$

$$c = \frac{2bk\sqrt{\tau'}}{AR\gamma}, \quad (3.23)$$

где

$$A = \frac{2}{\theta'} \operatorname{erfc} k - 1; \quad b = \frac{\lambda_0}{\sqrt{a_0}};$$

$$\theta' = \frac{t(R, \tau')}{t_c}.$$

Величина  $k = 0 \div 1$  находится из заранее составленных таблиц, рассчитанных из выражения

$$\beta = \frac{t''(R, \tau'')}{t'(R, \tau')} = \frac{\operatorname{erfc}(\alpha^{-1}k)}{\operatorname{erfc} k},$$

где

$$\alpha = \sqrt{\frac{\tau''}{\tau'}}; \quad k = \frac{R}{2\sqrt{a\tau'}}.$$

Таким образом, по отношению температур в образце ( $x=R$ ) в определенные моменты времени  $\tau'$  и  $\tau''$  ( $\tau$  исчисляется от начала действия изотермического источника) или по времени запаздывания температурного поля в точках  $x=R$  и  $x=R+\delta$  по формулам (3.18) — (3.23) можно вычислить все теплофизические характеристики испытуемого слоя (покрытия). Обе методики достаточно просты и могут быть реализованы в любой теплофизической лаборатории.

Описанные методики можно рассматривать как взаимно дополняющие друг друга. Если испытания материалов в виде тонких слоев и покрытий выполняются не систематически, а от случая к случаю, то удобнее пользоваться методикой 1, так как предварительное состояние таблиц требует определенной затраты времени. Для регулярно проводимых исследований целесообразно пользоваться методикой 2. Следует также отметить, что в расчетные формулы не входит абсолютная температура, поэтому отпадает необходимость в предварительной градуировке термопар. Материал для эталонного цилиндра выбирается таким, чтобы тепловая активность его и исследуемого

слоя были близки по своим значениям. Таким эталоном для полимерных материалов может служить полиметилметакрилат. В образец заделываются две дифференциальные термопары, спаи которых находятся по оси образца: «горячие» — на расстоянии  $x=R$  и  $x=R+\delta$  от обогреваемой поверхности, «холодные» — на противоположном конце эталонного цилиндра, где температура за время эксперимента не изменяется. На торец эталонного цилиндра с заделанной на его поверхности термопарой наносится исследуемое покрытие (слой) толщиной  $R$ .

Подготовленный таким образом образец помещается в специальный держатель, состоящий из двух полых коаксиальных цилиндров, внутренний цилиндр имеет с одной стороны опор-

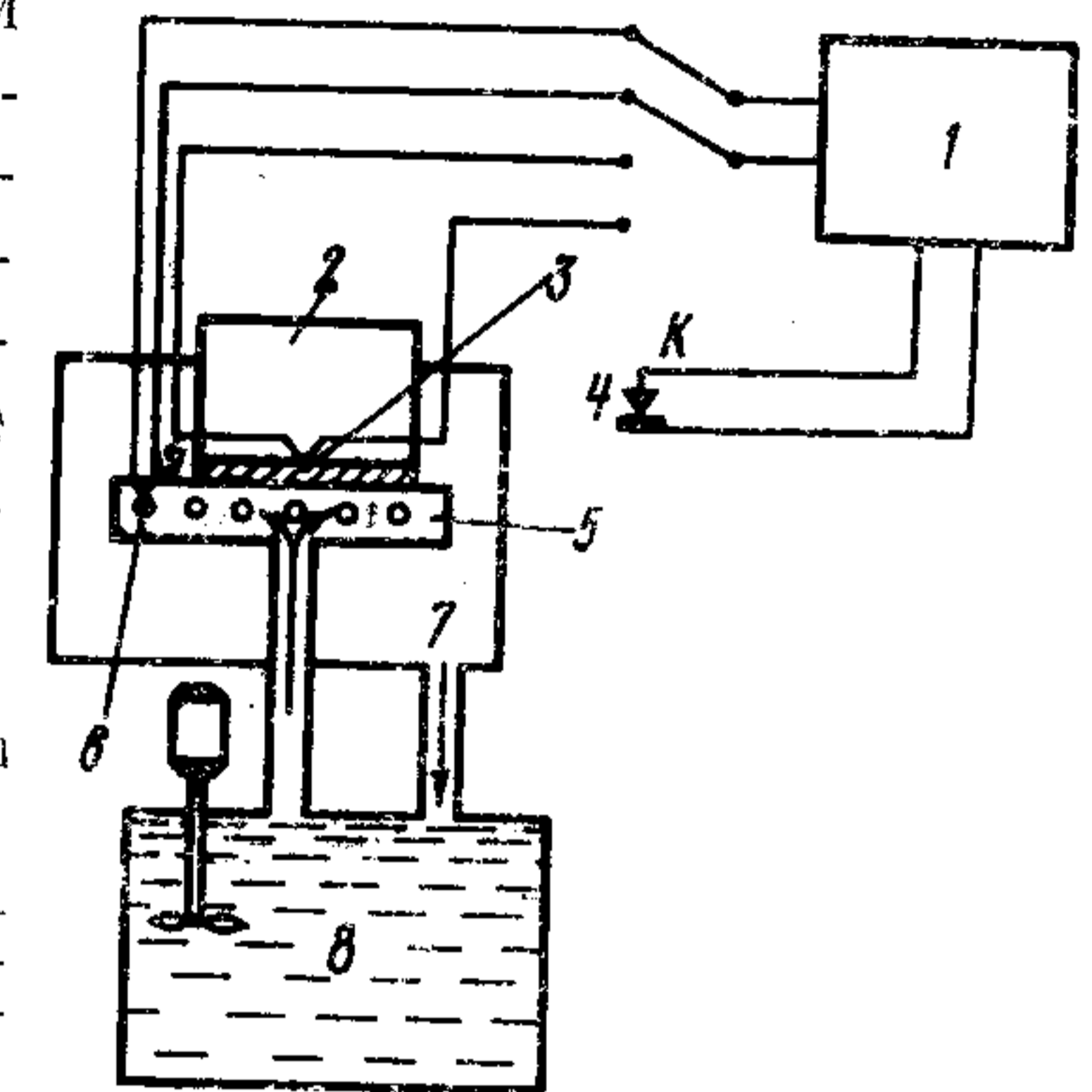


Рис. 38. Принципиальная схема установки:

1—самоиндуцирующий потенциометр; 2—образец; 3, 6—термопары; 4—контакты автоматического отсчета времени; 5—подставка; 7—сосуд; 8—термостат

ное кольцо для образца, а внешний — ручку, через которую выведены термопарные электроды. Принципиальная схема экспериментальной установки изображена на рис. 38.

Методика проведения эксперимента заключается в следующем. В какой-то начальный момент времени образец ставится на подставку, внутри которой интенсивно циркулирует термостатированная жидкость с температурой  $t_c$  (температура должна быть на 8—10 °C выше или ниже начальной температуры образца). В момент касания образцом жидкости автоматически включается лентопротяжный механизм потенциометра, на котором регистрируется рост температуры в точках  $x=R$  и  $x=R+\delta$ , а также температура изотермической жидкости. Эти термограммы позволяют вычислить (используя одну из приведенных выше методик) теплофизические характеристики исследуемого слоя (покрытия). В случае применения методики 1 проводится прямая, параллельная оси времени.

Пересечение ее с термограммой дает значение времени  $\tau'$  и  $\Delta\tau$ , а на оси температур — температуру  $t$ . Относительная температура  $\theta = t/t_c$  также определяется из термограмм как отношение линейных отрезков на оси температур  $t$  и  $t_c$ , так как э.д.с. термопар, изготовленных из одних и тех же электродов, является линейной функцией температуры с одинаковым угловым коэффициентом. Остальные величины, входящие в расчетные формулы (3.18) — (3.23), находятся непосредственным измерением толщин исследуемого слоя  $R$  и расстояния  $\delta$ .

Величина функции  $\operatorname{erfc} k$  вычисляется из таблиц [87] значений вероятностной функции  $\operatorname{erfc} k = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_k^{\infty} e^{-k^2} dk^2$ .

Для определения теплофизических характеристик по методике 2 берется отношение показаний температур  $\beta$  в два кратных промежутка времени, например,  $\tau'' = 2\tau'$ , т. е.  $\alpha = \sqrt{2}$ , и по заранее составленной таблице находят величины  $k$  и  $\operatorname{erfc} k$ . Относительная температура  $\theta' = \frac{t'(x, \tau')}{t_c}$  вычисляется аналогично, как и в методике 1.

Тепловая активность эталонного материала  $b_0$  является постоянной величиной, и ее можно найти при помощи методики 2. Для этого применяется пластина-диск толщиной  $\sim 1$  мм с известным коэффициентом теплопроводности, которая выполняет роль испытуемого слоя. Тогда тепловая активность эталонного материала определяется по формуле

$$b_0 = \frac{2A\lambda_{пл} k \sqrt{\tau'}}{R}$$

Для вычисления тепловой активности тонкого слоя полимера получена [45] простая зависимость

$$b = \frac{b_0}{A}$$

Таким образом, определение тепловой активности тонкого слоя или покрытия не требует знания его толщины, что значительно упрощает эксперимент и повышает точность измеряемой величины.

Описанные методики позволяют испытывать материалы при любой температуре. Однако для этого требуется специальное устройство, которое поддерживало бы заданную температуру образца и создавало бы на его поверхности граничные условия первого рода.

## 7. МЕТОД НАГРЕТОГО ЗОНДА

Для определения теплофизических свойств полимерных растворов или расплавов, а также мелкодисперсных порошкообразных материалов весьма удобным является метод нагретого зонда [86, 88]. В его основу положено решение задачи теплопроводности для нагрева неограниченного цилиндра в неограниченной среде.

Температура поверхности нагретого цилиндра является функцией теплофизических характеристик окружающей среды и выражается зависимостью

$$t = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{a\tau}{r^2}, \quad (3.24)$$

где  $\lambda$ ,  $a$  — тепло- и температуропроводность среды;  $q$  — удельный тепловой поток;  $r$  — радиус цилиндра;  $\tau$  — время.

**Абсолютный вариант.** Исходя из уравнения (3.24), можно получить соотношение для определения коэффициента теплопроводности:

$$\lambda = \frac{q \ln \tau''/\tau'}{4\pi\Delta t} \quad (3.25)$$

Здесь  $\Delta t = t'' - t'$  — изменение температуры поверхности цилиндра за время нагрева его  $\Delta\tau = \tau'' - \tau'$ .

Выражение (3.24) получено в предположении, что теплоемкость нагреваемого цилиндра равна нулю. Поэтому для реального случая в формулу (3.25) следует ввести коэффициент, который компенсировал бы тепловые потери, и тогда уравнение (3.25) приобретет вид

$$\lambda = A \frac{q \ln \tau''/\tau'}{4\pi\Delta t} \quad (3.26)$$

Коэффициент  $A$  определяется из тарировки прибора для  $q = \text{const}$  и называется постоянной прибора (зонда).

**Относительный вариант.** Предварительно прибор тарируется с помощью эталонных жидкостей (глицерин, вазелиновое масло и др.). При этом если взять величины  $q$ ,  $\tau'$  и  $\tau''$  заранее известными и постоянными, то расчетная формула (3.26) для определения коэффициента теплопроводности преобразуется к простому виду

$$\lambda = \frac{\lambda_0 \Delta t_0}{\Delta t}, \quad (3.27)$$

где  $\lambda_0$  — коэффициент теплопроводности эталонной жидкости;  $\Delta t_0$  и  $\Delta t$  — перепад температуры на поверхности цилиндра за время  $(\tau'' - \tau')$  для случая эталонной и исследуемой сред соответственно при  $q = \text{const}$ .

Расчетная формула для коэффициента температуропроводности получается в результате несложных математических преобразований уравнения (3.24) и имеет вид

$$a = \frac{\lambda_0 a_0 \tau_1}{\lambda \tau_2}. \quad (3.28)$$

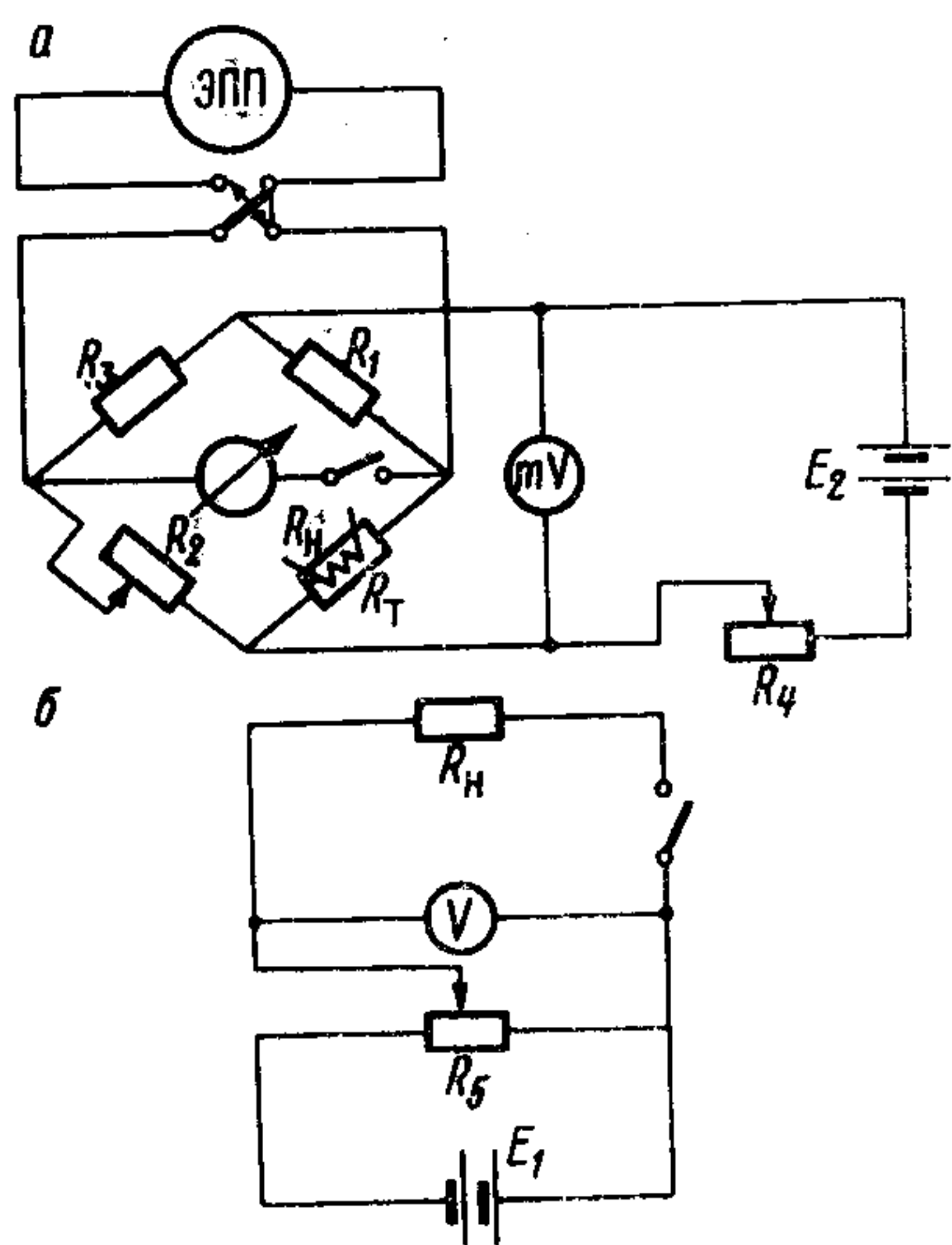


Рис. 39. Принципиальная схема:  
а — измерительный узел; б — электрическая схема нагревателя

Здесь  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — время достижения фиксированной температуры поверхности зонда в эталонной и исследуемой средах соответственно при  $q = \text{const}$ .

Вычислив коэффициенты тепло- и температуропроводности по формулам (3.27) и (3.28), можно определить удельную теплоемкость по известному соотношению

$$c = \frac{\lambda}{a\gamma}.$$

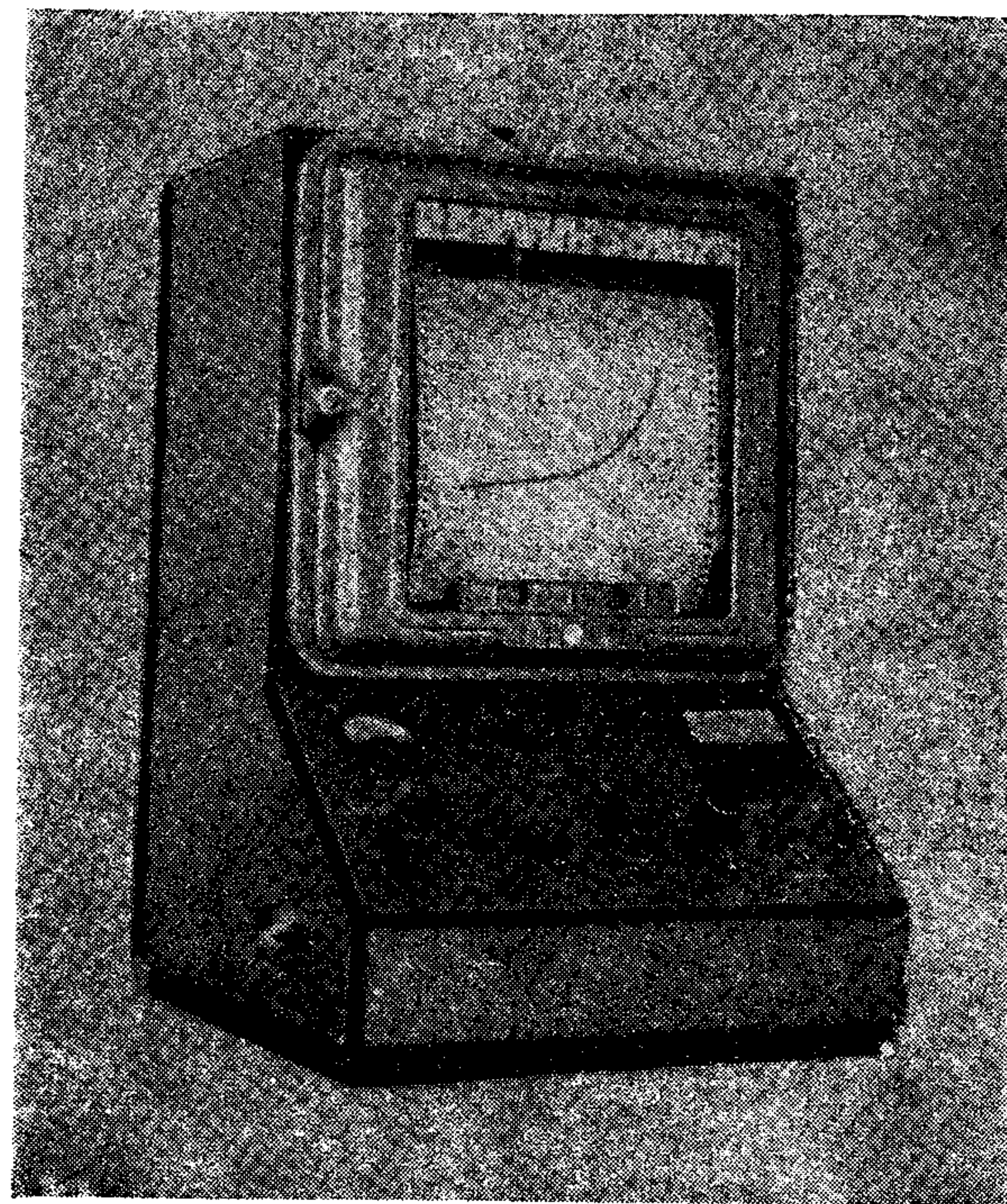


Рис. 40. Прибор для определения теплофизических характеристик реологических сред

Экспериментальное оформление этого метода несложное. Зонд представляет собой чувствительный элемент, состоящий из цилиндрического нагревателя с датчиком температуры. Изготавливается он следующим образом. В

качестве нагревателя используется манганиновый или константановый провод (0,1 мм), а датчиком температуры служит медный термометр сопротивления ( $\varnothing$  0,05 мм). Нагреватель и термометр сопротивления при их бифеллярной намотке на тонкую медицинскую иглу представляют собой спираль, которая затем снимается с иглы и покрывается тонким слоем лака для электрической изоляции и повышения механической прочности.

Электрическая схема установки изображена на рис. 39, а, б. На потенциометре записывается изменение температуры зонда во времени сначала в эталонной среде, а затем в исследуемой при одинаковой подаваемой мощности на нагреватель  $R_H$  при помощи термометра сопротивления  $R_T$ .

Изменяя температуру исследуемой жидкости (порошка), можно выявить температурную зависимость ее теплофизических характеристик. Метод зонда может быть эффективно использован для определения теплофизических свойств полимеров в процессе полимеризации, при этом структура полимера не нарушается.

В Институте тепло- и массообмена АН БССР на основе описанного зондового метода сконструирован прибор для определения теплофизических характеристик реологических сред в диапазоне температур 20—300 °С (рис. 40). Он имеет настольное оформление, прост в эксплуатации и рекомендуется для работы в научно-исследовательских и заводских лабораториях.

#### 8. ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ АНИЗОТРОПИИ ТЕПЛО- И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Переработка текучих полимеров (экструзия, каландрование и др.) в изделия (лист, волокно, трубка) из расплава или раствора непременно сопровождается ориентацией макромолекул. Кроме того, в ряде технологических процессов волокна и пленки специально ориентируются в холодном состоянии путем вытяжки, что существенно улучшает их прочностные свойства. Ориентирование полимеров создает в них заметную анизотропию свойств, в том числе теплофизических. Этот фактор имеет большое теоретическое и прикладное значение, так как

полимерные материалы во все больших количествах используются в качестве теплоизоляторов.

Анизотропия теплофизических свойств высокополимеров все еще остается малоизученной. Имеется всего несколько работ [129—131], где излагаются результаты опытов со сравнительно толстыми образцами призматической формы. Методика опытов сложна, трудоемка и непригодна для тонких пленок, покрытий и жидкообразных (раствор, расплав) образцов.

Ниже излагается метод оценки степени анизотропии тепловых свойств ориентированных полимеров с помощью тонкослойных покрытий из термоиндикаторов плавления. Впервые такой способ применили в своих исследованиях В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, которые использовали покрытия из смеси воска с маслом [129]. В настоящее время имеются специальные краски, обладающие способностью резко изменять первоначальный цвет при определенной, так называемой критической температуре. Изотермическая поверхность (фронт плавления) перемещается с определенной скоростью, пропорциональной локальному градиенту температурного поля. По скорости движения изотермы и форме оплавленной фигуры можно дать вполне надежные реалистические оценки теплофизических характеристик материала подложки. Существуют наборы таких красок с критическими температурами от 35 до 250 °С и сравнительно низкой теплопроводностью.

Точность полученных таким образом количественных оценок определяется равномерностью индикаторного слоя и будет тем выше, чем тоньше покрытие и меньше его теплопроводность. Последнее особенно существенно, так как одним из ограничений метода является требование  $\lambda_{\text{покр}} \leq \lambda_{\text{подл}}$ . В исследованиях предпочтительнее пользоваться термоиндикаторами с небольшими величинами  $t_{\text{кр}}$  во избежание термодеструкции полимерного материала подложки.

Опыт проводится следующим образом. Термокраска наносится на образец из листового полимерного материала (толщина 0,1—2 мм) ровным и достаточно тонким слоем. Затем после некоторого периода сушки и закрепления слоя на подложке ее незакрашенная поверхность приводится на некоторое время ( $\sim 1$  мин) в плотный контакт с точечным источником тепла (нагретая примерно до 50 °С металлическая игла, тонкий стержень). Если мате-

риал подложки изотропен, то фронт оплавления термокраски в процессе своего перемещения будет сохранять форму окружности. У неизотропных материалов оплавленная фигура будет отличаться от круга. В частности, для полимеров, одноосно вытянутых в холодном состоянии, фронт оплавления имеет вид правильного эллипса. Соотношение между осями этого эллипса позволяет оценить степень анизотропии тепловых свойств ( $\lambda$ ,  $a$ ,  $c_p$ ) ориентированного материала.

Рассмотрим плоскую задачу теплопроводности [5] для такой полученной путем одноосного деформирования анизотропной среды. Исходное уравнение для изотропной среды имеет вид

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{\rho c} \left( \frac{\partial^2 t}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y_2^2} \right), \quad (3.29)$$

а для анизотропной

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{1}{\rho c} \left( \lambda_1 \frac{\partial^2 t}{\partial x_1^2} + \lambda_2 \frac{\partial^2 t}{\partial x_2^2} \right). \quad (3.30)$$

Уравнение (3.30), как известно, можно привести к виду (3.29) с помощью преобразования системы координат, а именно:

$$y_1 = \sqrt{\lambda/\lambda_1} x_1, \quad y_2 = \sqrt{\lambda/\lambda_2} x_2.$$

Решение уравнения теплопроводности с линейным источником тепла интенсивностью  $q = \text{const}$  для изотропной среды имеет вид

$$t = - \frac{q}{4\pi\lambda} \text{Ei} \left( - \frac{y_1^2 + y_2^2}{4\lambda\tau} \rho c \right), \quad (3.31)$$

а для анизотропной

$$t = - \delta \frac{q}{4\pi\lambda} \text{Ei} \left[ - \frac{\rho c}{4\tau} \left( \frac{x_1^2}{\lambda_1} + \frac{x_2^2}{\lambda_2} \right) \right], \quad (3.32)$$

где  $\delta = \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda_1\lambda_2}}$  — масштабный коэффициент.

Тогда уравнение (3.32) переписывается в виде

$$t = - \frac{q}{4\pi\sqrt{\lambda_1\lambda_2}} \text{Ei} \left[ - \frac{\rho c}{4\tau} \left( \frac{x_1^2}{\lambda_1} + \frac{x_2^2}{\lambda_2} \right) \right] \quad (3.33)$$

(Ei — интегрально-показательная функция Эйлера).

Для вывода расчетных формул воспользуемся решением (3.33). Пусть тепло распространяется только в направлении  $x_1$ , тогда  $x_2 = 0$ ,  $\lambda_1 = \lambda_2$  и температура в любой точке будет определяться выражением

$$t_1 = - \frac{q}{4\pi\lambda_1} \text{Ei} \left( - \frac{x_1^2}{4a_1\tau} \right). \quad (3.34)$$

Возьмем отношение температур в два кратных промежутка времени, а именно  $\tau_2 = 2\tau_1$ :

$$\frac{t_{12}}{t_{11}} = \frac{\text{Ei} \left( - \frac{x_1^2}{4a_1\tau_2} \right)}{\text{Ei} \left( - \frac{x_1^2}{4a_1\tau_1} \right)} = \frac{\text{Ei} \left( - \frac{k_1}{2} \right)}{\text{Ei} (-k_1)}, \quad (3.35)$$

где

$$k_1 = \frac{x_1^2}{4a_1\tau_1}. \quad (3.36)$$

Используя выражения (3.34) — (3.36), можно получить расчетные формулы для коэффициента тепло- и температуропроводности

$$\lambda_1 = - \frac{q}{4\pi t_{11}} \text{Ei} (-k_1), \quad (3.37)$$

$$a_1 = \frac{x_1^2}{4k_1\tau_1}. \quad (3.38)$$

Аналогично для направления  $x_2$  имеем

$$\lambda_2 = - \frac{q}{4\pi t_{21}} \text{Ei} (-k_2), \quad (3.39)$$

$$a_2 = \frac{x_2^2}{4k_2\tau_2}. \quad (3.40)$$

Величина  $k$  зависит от отношения температур в кратные промежутки времени и определяется из соотношения (3.35). Если выбрать направление деформации за одну



главную ось тензора теплопроводности, то формулы (3.37) — (3.40) позволяют рассчитать коэффициенты тепло- и температуропроводности, при этом заменить индекс 1 на  $\parallel$ , а индекс 2 на  $\perp$ .

Из полученного решения нетрудно вывести соотношение

$$\frac{\lambda_{\parallel}}{\lambda_{\perp}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{b_1^2}{b_2^2} = \frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}}.$$

Здесь  $b_1$  и  $b_2$  — полуоси эллипса.

## 9. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Экспериментальные методы определения теплоемкости в основном включают измерения количества теплоты и температуры при нагревании или охлаждении данного образца с известной массой [99].

Наиболее распространенными приборами для определения удельной теплоемкости полимеров являются адиабатические калориметры [91]. Они обладают высокой точностью измерения и применяются для тонких физических экспериментов.

В настоящее время большое значение приобретают методы, основанные на закономерностях нестационарного теплового режима; они уступают в точности измерений классической адиабатической калориметрии, но наделены рядом преимуществ: простотой конструкции установки, быстротой измерений, малым количеством испытуемого материала (до 1 г), а также возможностью исследовать процессы стеклования, кристаллизации, плавления полимера и его тепловые эффекты превращений [92—96].

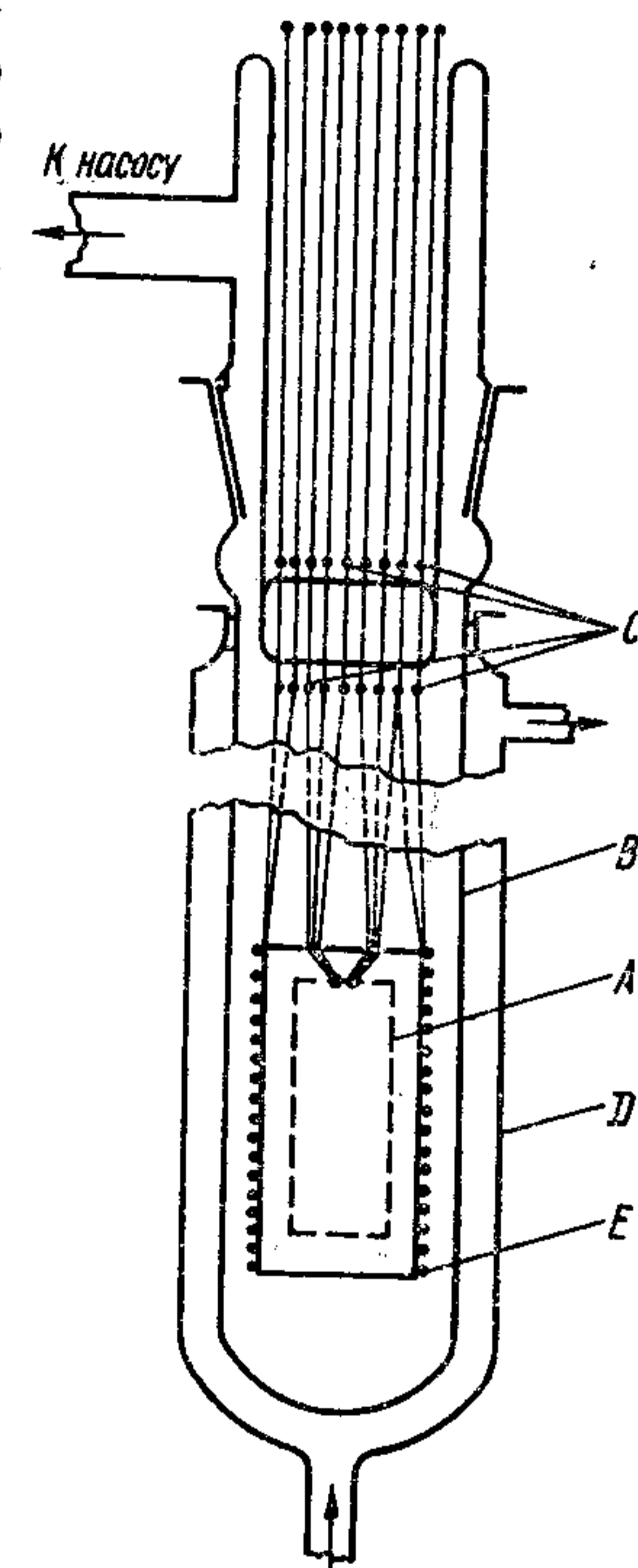
Для исследования динамической теплоемкости размягчающихся полимеров разработана [97, 98] малоинерционная калориметрическая установка, схема которой изображена на рис. 41. Проволочная катушка с полимером  $A$  подвешивается внутри стеклянного сосуда  $B$ . Концевые провода обмоток припаиваются к вводам  $C$ . Сверху сосуда  $B$  на резиновой пробке укрепляется термостатирующий кожух  $D$ . Для уменьшения тепловых потерь, связанных с конвекцией, в сосуде  $B$  поддерживается высокий вакуум. Важной частью калориметра является металлический экран  $E$ , ограждающий со всех сторон изме-

рительную катушку. Он изготавливается в виде полого цилиндра диаметром 3 см и высотой 7 см из тонкой никелевой фольги, а торцы его закрываются крышками из того же материала. В верхней крышке экранирующего цилиндра имеются два отверстия для подводящих проводов катушки, которые центрировали ее относительно внутренних стенок экрана. Температура экрана и измерительной катушки поддерживается одинаковой при помощи специального автоматического устройства, что позволяет свести к минимуму составляющую лучистого теплообмена.

Малая инерционность калориметра достигается тем, что полимерный материал наносится на нагревательную обмотку тонким слоем, и тепловое равновесие при этом наступает достаточно быстро. Выбранные габариты катушки, диаметр и длина проволоки, а также толщина нанесенного полимерного слоя позволяют измерять теплоемкость при непрерывном нагреве со скоростью до  $2^\circ\text{C}$  в 1 мин.

Точность измерений теплоемкости и воспроизводимость отдельных опытов позволяют обнаружить небольшие тепловые эффекты в полимерах при фазовых переходах, которые остаются незамеченными при работе с обычными инерционными калориметрами.

Измерение температурного хода теплоемкости производится следующим образом. После достижения теплового равновесия в калориметре при помощи диффузионного насоса создается вакуум в измерительной катушке. Затем приводится в действие система автоматической регулировки температуры и включается ток в обмотку измерительной катушки. Через небольшие температурные интервалы определяется коли-



От ультрагермостата

Рис. 41. Схема калориметра

чество сообщенного калориметру тепла  $\Delta Q$ , необходимое для повышения его температуры на  $\Delta t$  °С, из формулы

$$\Delta Q = 0,239 \frac{V^2}{R} \tau \text{ кал},$$

где  $V$  — напряжение;  $R$  — сопротивление нагревательной обмотки при температуре опыта;  $\tau$  — время нагрева.

Повышение температуры  $\Delta t$  измеряется термометром сопротивления с точностью до 0,01 °С. Теплоемкость полимера находится из общей теплоемкости калориметра (медная проволока + полимер) путем вычитания теплоемкости медной проволоки.

В последние годы для измерения теплоемкости и тепловых эффектов используется метод теплового анализа [100]. Сущность этого метода заключается в том, что изучаемый объект окружается оболочкой, на которой измеряется температурный перепад между ее сторонами. В процессе нагрева весь тепловой поток, поступающий в образец, проходит через оболочку и измеряется при помощи равномерно размещенной на ней дифференциальной батареи. Материалом для оболочки целесообразно использовать слаботеплопроводную керамику. Измерения проводят в ходе линейного разогрева. Регистрируя тепловой поток, получаемый образцом, можно найти величины тепловых эффектов в исследуемых полимерах, а при определении скорости изменения температуры — величину теплоемкости.

Дифференциальный вариант этого метода [96] позволяет использовать простейшие средства регулирования. В этом случае в корпусе калориметра монтируются две одинаковые оболочки, в одну из которых помещают исследуемый материал, а в другую — инертный. Дифференциальные термобатареи этих оболочек включены навстречу друг другу, и измеряется разность тепловых потоков, поступающих в образец и инертное вещество. Оболочка с инертным веществом является элементом, дающим термоэдс, пропорциональную скорости нагрева, что позволяет определять скорости нагрева, не дифференцируя температурную кривую.

В условиях линейного нагрева в калориметре устанавливается квазистационарный тепловой режим. Решение уравнения теплопроводности в этом случае дает следующие расчетные формулы:

$$mc_p = k \frac{\Delta t}{v} - h,$$

где  $m$  — масса образца, г;  $c_p$  — удельная теплоемкость, кал/г·град;  $\Delta t$  — разность перепадов температур на оболочках образца инертного вещества, °С;  $k, h$  — коэффициенты, определяемые калибровкой калориметра по веще-

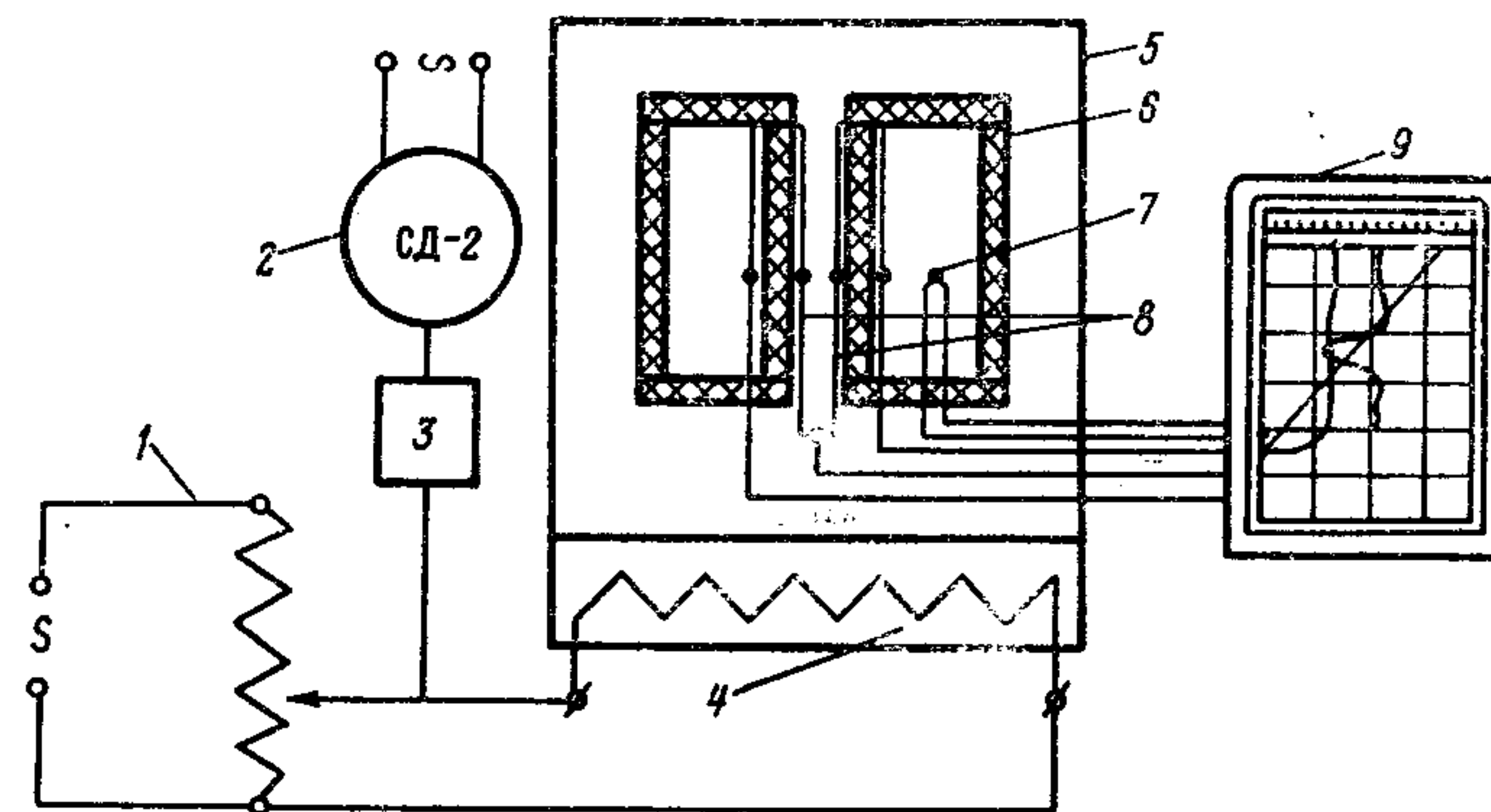


Рис. 42. Схема установки для теплового анализа:

1—ЛАТР-1; 2—моторчик Уоррена; 3—редуктор; 4—нагреватель; 5—калориметр; 6—оболочка; 7—термопара; 8—термобатарея; 9—электронный потенциометр

ствам с известной теплоемкостью;  $v$  — скорость нагрева образца, град/мин;

$$Q = m\Delta H = kS,$$

$Q$  — тепловой эффект, кал;  $\Delta H$  — изменение энтальпии, кал/г;

$S = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta t d\tau$  — площадь пика, ограниченного дифференциальной записью и линией, на которой происходило бы изменение теплоемкости в отсутствие теплового эффекта;  $\tau$  — время, мин.

Экспериментальная установка состоит из калориметра, устройства для его нагрева с постоянной скоростью и автоматического электронного потенциометра для записи температурных измерений (рис. 42).

Калориметр представляет собой дюралюминиевый блок, в котором симметрично расположены две керамические оболочки, толщиной 2 мм и внутренним диаметром 9 мм с дифференциальной термобатареей.

Исследуемый полимер (0,3—0,8 г) помещают в цилиндрический тигель из нержавеющей стали диаметром 7 мм, высотой 23 мм и толщиной стенок 0,2 мм. Температура образца измеряется при помощи термопары, помещенной в центре образца. В дно блока вмонтирован спиральный нагреватель. Линейный нагрев калориметра осуществляется с помощью автотрансформатора, снабженного приводом, состоящим из четырехступенчатого редуктора и мотора. Термограммы записываются на автоматическом электронном потенциометре со шкалой в 2 мв. Установка может работать в диапазоне температур от —60 до 350 °С.

Для работы при низких температурах предусмотрено охлаждение калориметра жидким азотом по спиральному холодильнику, расположенному в его корпусе. Постоянная теплообмена через оболочку  $k$  и «тепловое значение» калориметра  $h$  определяются из данных опытов с пустым тиглем и тиглем, заполненным синтетическим корундом ( $Al_2O_3$ ), теплоемкость которого хорошо изучена.

Обработка данных эксперимента заключается в определении величин  $\Delta t$  и  $v$  по термограммам с последующим расчетом по приведенным выше формулам. Погрешность измерения теплоемкости и тепловых эффектов не превышает  $\pm 2,5\%$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Справочная таблица теплофизических свойств полимеров

Материал	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$t$ , °C	$\lambda$ , вт/м·град	$a \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /сек	$c$ , кдж/кг·град	Литература
Акриловая смола	—	25	0,17	0,87	—	[85]
Асболокниты типа КФ-3	—	—	0,25—0,42	—	1,17	[110]
Асботекстолиты	—	—	0,50—0,67	—	1,68	[110]
Асборезит	—	—	0,49—0,57	—	—	[37]
Волокниты	—	—	0,21—0,23	—	1,26—1,47	[110]
Гетинаксы	—	—	0,21—0,336	—	0,84—1,72	[110]
Гетинакс (тонкий)	1355	25	0,23	1,2	1,42	[85]
Древеснослоистые пластики ДСП	—	—	0,151—0,197	—	1,55—2,4	[110]
Карболиты	—	—	0,27—0,42	—	1,98—2,0	[110]
Карболит:						
крезольный	1120	—	0,138	—	1,93	[110]
литой	—	—	0,20	—	—	[37]
фенольный	1180	—	0,142	—	2,0	[110]
Каучук	—	—150—100	—	—	0,42—1,7	[106]
	—	—	0,214	1,56	0,86	[77]
Каучук силиконовый:						
с органическим наполнителем	1600	—150—50	0,48	—	0,84—3,36	[106]
без наполнителя	—	—20—100	0,29—0,25	—	1,26—1,47	[106]
Кремнийорганический полимер	1160	20—110	0,20	1,55	1,15—1,65	[36]
КМ-9	—	110—170	0,17	1,55	1,15—1,65	[36]
Кремнийорганическая смола К-55	—	25	0,13	0,63	—	[85]
К-18-2 (тип)	—	—	0,21—0,34	—	1,47	[110]
К-18-2 нормально прессованный	—	—	0,24	—	—	[37]
К-21-22 (тип)	—	—	0,21	—	1,47	[110]
К-21-22 (таблетка)	—	—	0,116—0,185	—	—	[37]
К-21-22 нормально прессованный	—	—	0,23	—	—	[37]
Лак:						
алкидный на высыхающих	—	25	0,14	1,16	—	[85]
маслах ФВ-2	—	25	0,11	0,55	—	[85]
пентафталевого № 170	—	25	0,14	0,66	—	[85]
кремнийорганический КО-08	—	25	0,14	0,70	—	[85]
полиэфирный ПЭ-939	—	25	0,170	1,27	—	[85]
Лак битумный № 177	—	25	0,038	—	—	[122]
Мипора	16	0	0,040	—	—	
	16	20	0,0435	—	—	
	16	34	0,0485	—	—	
	16	61	0,0546	—	—	
	16	100	0,0407	1,422	1,422	[121]
	20	20	0,03814	1,416	1,346	
	20	0	0,03494	1,39	1,262	
	20	—30	0,0294	1,335	1,090	
101 Пенопласты (поропласты)	200	30	0,0581	—	—	По данным Теплопроек- та
	150	30	0,0488	—	—	
	100	30	0,0465	—	—	
	50	30	0,0430	—	—	
Полиамидная смола 54	1100	20—120	0,144	1,32	0,9—1,3	[36]
	—	20—85	0,11—0,13	1,25—1,05	—	[102]
Полиамид	—	—150—100	—	—	0,63—2,3	[106]
Полиамид 66 (найлон)	—	—	0,87—0,88	—	1,26—2,1	[110]
Полиамид 68	—	—	0,315	—	1,26—2,1	[110]
Полиамид 6	—	230	0,214	—	—	[111]
Поликапроамид	—	—	0,250	—	2,1	[110]
Полиизобутен:						
тетрагональной структуры	940	80—120	—	—	2,22—3,36	[103]
ромбической	940	—50—130	—	—	1,17—2,94	

Материал	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$t$ , °C	$\lambda$ , вт/м·град	$\alpha \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /сек	$c$ , кдж/кг·град	Литература
Поливинилбутираль	1270	20—100	0,271	1,70	1,35—1,9	[36]
Поливиниловый спирт	1210—1310	—	0,788	5,17	1,26	[110]
Полиизобутилен	—	—190—100	0,134—0,124	—	1,90	[114]
Полиизопропилметакрилат	—	100—240	—	0,7—0,6	—	[113]
Поликарбонат	—	—	0,235	—	—	[11]
	1200	20—120	0,161	1,68	1,1—2,0	[36]
	—	—100—40	0,13—0,185	1,6—1,3	—	[112]
Полипропилен	—	—150—100	0,105—0,252	1,8—1,0	—	[102]
Полипропилен: атактический	868	—43—0	—	—	1,32—1,96	[104]
	868	—43—37	—	—	1,33—2,27	
	868	—43—37	—	—	1,28—2,24	
	867	—56	—	—	0,154	[104]
	867	—48	—	—	0,154	
	867	—40	—	—	0,166	
	867	—32	—	—	0,175	
	867	—24	—	—	0,191	
	867	—16	—	—	0,204	
	867	—9	—	—	0,286	
	867	—1	—	—	0,302	
	867	6	—	—	0,312	
	867	15	—	—	0,170	
	867	28	—	—	0,186	
	867	41	—	—	0,182	
	867	51	—	—	0,104	
	867	69	—	—	0,278	
	867	83	—	—	0,156	
	867	101	—	—	0,151	

102

	867	119	—	—	0,156	
	867	136	—	—	0,160	
	867	154	—	—	0,185	[104]
	867	171	—	—	0,178	
	867	188	—	—	0,183	
	867	204	—	—	0,189	
изотактический	913	—33—37	—	—	1,26—1,86	[104]
	913	—43—37	—	—	1,19—1,92	
	913	—43—37	—	—	1,28—1,84	
	913	111	—	—	0,161	
	910	125	—	—	0,282	
	—	135	—	—	0,326	
	—	140	—	—	0,372	
	—	149	—	—	0,487	
	—	155	—	—	0,121	
	—	159	—	—	0,155	
	—	163	—	—	0,250	
	—	166	—	—	0,290	
	—	169	—	—	0,245	
	—	172	—	—	0,292	
	—	173,77	—	—	0,146	
	—	176,37	—	—	0,86	
	—	180,44	—	—	0,49	
	—	189,14	—	—	0,249	
	—	199,95	—	—	0,254	
	—	211,05	—	—	0,264	
	—	—	0,138	—	—	[110]
Полиметилметакрилат	1150	20—80	0,162	1,29	1,2—1,65	[36]
	—	—120—100	—	—	0,84—1,9	[106]
	—	—	0,147—0,25	—	1,51—1,68	[110]
	—	100—250	0,19—0,18	—	—	[111]
	—	—	0,198	—	—	[11]

103

Материал	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$t$ , °C	$\lambda$ , вт/м·град	$a \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /сек	$c$ , кдж/кг·град	Литература
Полиметилметакрилат	—	80—280	—	0,9—0,7	—	[113]
	—	—190—100	0,143—0,19	—	—	[21]
	—	—190—80	0,146—0,193	—	—	[26]
	—	80—160	0,193—0,165	—	—	[26]
	1550	—	0,169	—	—	[123]
Полиорганосилоксановые жидко- сти:						
ПМС-1,5	840	30	0,107	—	—	[89]
ПМС-5,0	902	30	0,121	—	—	
ПМС-10	928	30	0,136	0,93	1,579	
ПМС-50	951	30	0,153	1,07	1,499	
ПМС-100	953	30	0,159	1,14	1,452	
ПМС-200	961	30	0,162	1,17	1,436	
ПМС-400	963	30	0,163	1,19	1,420	
ПМС-476	964	30	0,164	1,21	1,411	
ПМС-700	965	30	0,165	1,22	1,400	
ПМС-1000	865	30	0,165	1,22	1,398	
ПЭС-1	862	30	0,128	0,79	1,868	
ПЭС-2	914	30	0,133	0,81	1,801	
ПЭС-3	940	30	0,137	0,83	1,746	
ПЭС-4	958	30	0,141	0,86	1,702	
ПЭС-5	991	30	0,156	0,98	1,604	
ПФМС-2/5Л	1012	30	0,129	0,75	1,696	
ПФМС-4	1094	30	0,147	0,86	1,554	
ФМ-1322	992	30	0,141	—	—	
ПФМС-6	—	30	0,150	—	—	
Полистирол	1025	20—90	0,093	1,29	0,9—2,0	[36]
	—	—150—100	—	—	0,6—2,1	[106]
	—	—	0,076—0,163	—	1,34	[110]
	—	100—250	0,18—0,176	—	—	[111]
	—	—	0,163	—	—	[11]
	—	80—280	—	0,9—0,8	—	[113]
Полистирол:						
ударопрочный УПП-1	—	20—85	0,14—0,16	0,67—0,6	—	[102]
ППС	—	20—110	0,15—0,2	2—1,5	0,9—1,5	
	—	110—180	0,2—0,3	1,5—2,8	1,5—1,2	[38]
Политетрафторэтилен	2154	0—200	0,25	—	—	[107]
	—	—	0,248—0,25	—	—	[110]
	—	—190—100	0,23—0,27	—	—	[21]
	2168	—180—100	0,222—0,25	—	—	[115]
Полихлортрифторэтилен	—	—	0,056	—	0,88	[110]
	—	—190—100	0,1—0,151	—	—	[26]
	2113	—180—100	0,105—0,147	—	—	[115]
Полиуретан (ПУ-1)	—	—	0,315	—	—	[110]
Полихлорвинил:						
пленка	1290	25	0,16	1,1	1,13	[85]
кабельный	—	—	0,163—0,168	—	1,26—2,1	[110]
пластифицированный 30% дбф	1290	20—200	0,15—0,2	1—1,5	1,25—1,85	[38]
	—	—	0,168	—	—	[11]
	—	140—200	—	0,8—0,7	—	[113]
	—	—180—100	0,126—0,168	—	—	[115]
жесткий	1550	20—180	0,25—0,3	2	0,8—1,1	[38]
с кварцевым наполнителем						
линолиум с наполнителем:						
асбест : тальк = 1 : 1	1930	25	0,40	1,9	1,10	[79]
асбест : тальк = 3 : 1	1900	25	0,46	2,2	1,10	
каучук, известняк	1512	25	0,36	1,6	1,49	
каолин, барит	2250	25	0,49	2,2	0,99	
известняк, барит	2280	25	0,59	2,9	0,89	
пленка для верхнего слоя линолиума	1350	25	0,18	0,8	1,67	



Материал	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$t$ , °C	$\lambda$ , вт/м·град	$a \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /сек	$c$ , кдж/кг·град	Литература
Полиэтиленгликоль Р-455	—	60—150	0,2—0,19	—	—	[27]
Полиэтиленилоксановая жидкость:						
№ 5	1050—880	—60—180	0,176—0,140	1,0—0,71	1,67—2,26	[109]
№ 7	1050—830	—60—180	0,16—0,128	1,13—0,705	1,34—2,18	[109]
Резины	—	—	0,11	—	1,26—1,68	[110]
Резина	1200	0	0,163	1,38	0,972	[41]
Резина пористая	160	20	0,05	1,38	0,227	[41]
	430	—	0,049	—	—	[125]
	580	20	0,147	—	—	[124]
	160	20	0,169	—	—	[121]
801 Стеклопластик	1800	25	0,23	1,6	0,8	[85]
Стеклопластик:						
полиэфирный на основе жесткого стеклохолста	—	20—80	0,22—0,32	1,2—1,0	—	[102]
на основе мягкого стеклохолста	—	20—80	0,23—0,33	1,3—0,9	—	[102]
Стекловолокниты типа:						
АГ-4	—	—	—	—	1,17—1,34	[110]
КАСТ	—	—	0,21—0,336	—	1,17—1,34	[110]
Стеклопластик полиэфирный на основе стеклоткани, наполненной минеральным наполнителем 8% ZnO в смоле ПН-1	—	20—85	0,28—0,34	1,33—0,98	—	[102]
Текстолит	—	—	0,255	—	—	[37]
	—	—	0,21—0,336	—	1,26—1,68	[110]
	1300—1400	20	0,23—0,34	1,5	1,47	[126]
Фибролит (серый)	1100	25	0,22	1,2	1,67	[85]
Фенолформальдегидная смола:						
Аррезин-Б	—	25	0,14	0,653	—	[85]
101К	—	25	0,13	0,805	—	[85]
модифицированная канифолью Р-21	1210	20—110	0,11	0,49	—	[85]
0,205				1,43	1,35—2,6	[36]
Совмещенные фенолиты	—	—	0,34—0,68	—	1,17—1,6	[110]
Фенольная литая смола	—	—	0,22	—	—	[37]
Фурфурил-фенолформальдегидная смола Ф-10	1270	20—170	0,192	1,07	1,45—3,8	[36]
Фурановый полимер ФГ-2	1200	20—55	0,116	1,36	0,8—1,5	[36]
	—	55—170	0,156	—	—	
Эмаль (кремнийорганическая):						
красная КО-84	—	—	0,16	0,9	—	[85]
голубая КО-84	—	—	0,18	0,96	—	
красная КО-811	—	—	0,27	2,1	—	
черная КО-811	—	—	0,24	1,19	—	
Эпоксидная смола:						
Э-33	—	25	0,1	0,7	—	
Э-41	—	25	0,09	0,78	—	
ЭД-5	1260	20—70	0,133	1,70	0,8—1,55	
		70—170	0,183	0,92	1,55	[36]
модифицированная кремнийорганическим полимером ТФЭ-9	1160	20—170	0,192	1,66—0,68	1,25—1,9	[36]
Эпоксидная смола ЭД-5 и ПН-1 (продукт совмещения)	1390	20—120	0,214	1,54	1,1—2,1	[36]
Эпоксидная смола	—	20—85	0,13—0,17	1,5—1,05	—	[102]
	—	—	0,168—0,21	—	—	[110]
Этрол:						
ацетатцеллюлозный	—	—	0,19—0,336	—	1,51	
этилцеллюлозный	—	—	0,16—0,27	—	1,85	



## Литература

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., 1960.
2. Debye P. Vortrage uber die kinetische Theorie. Berlin, 1914.
3. Paierls R. E. Ann. Phys., **3**, 1055, 1929.
4. Кнаппе W. Plaste Kautschuk, **189**, 1962.
5. Карслоу, Егер. Теплопроводность твердых тел. М., 1963.
6. Ueberreiter K. O. Laueumuhlen L. Naturforsch, **8a**, 664, 1953.
7. Ueberreiter K. S. Purucker. Kolloid-z, **144**, 120, 1955.
8. Кнаппе W. Angew. Phys., **12**, 508, 1960.
9. David Hansen, Chong C. Ho. J. Polimer Sci., Part A, vol. 3, 2, 659, 1965.
10. Tautz H. Exptl. Tech. Physik, **7**, 1, 1959.
11. Hellwege K. H., Hennig I., Кнаппе W., Kolloid-z, Polymere, **188**, 121, 1963.
12. Ho C. C. Ph. D. Thesis. Rensselaer Polytechnic Institute, 1964.
13. Kuhn W. F., Grun. Kolloid-z, **101**, 248, 1942.
14. Treloar L. R. G. The Physics of Rubber Elasticity. Oxford, 1958.
15. Muller F. H. Kolloid-z, **95**, 138, 308, 1941.
16. Eiermann K. Kunststoffe-Plastics, **51**, 512, 1961.
17. Eiermann K. Dissertation, Darmstaat, 1962.
18. Eiermann K., Hellwege K. H. J. Polymer Sci., **57**, 99, 1962.
19. Eiermann K. Kolloid-z, **180**, 163, 1962.
20. Shoulberg R. H., Shettes I. A. J. Appl. Polymer. Sci., **6**, 321, 1962.
21. Eiermann K. J. Polym. Sci., part C, **6**, 1963.
22. Eucken A. Forsch Yebiete Ingenieurw, VDI-Forkhungst, **353**, 3, 1932.

23. Eucken A. Ann. Physik, **34**, 185, 1911.
24. Ohlberg S. M., Alexander L. E. u gr. J. Polymer Sci., **27**, 1, 1958.
25. Eiermann K., Hellwege K. H., Кнаппе W. Kolloid-Leitschrift, Band 174, Heft 2, 1961.
26. Eiermann K. Kolloid-z u L. Polymere, **198**, 5, 1964.
27. Lohe P. Kolloid-z, z. fur Polymere, **204**, 1/2, 1965.
28. Robert H., Shoulberg. J. of Appl. polymer Sci., vol. 7, 1597, 1963.
29. Черкасова Л. Н. ЖФХ, **33**, 224, 1959.
30. Тарасов В. В. ДАН СССР, **46**, 20, 110, 1945.
31. Тарасов В. В. ДАН СССР, **100**, 307, 1955.
32. Сохова И. В., Трапезникова О. Н. ДАН СССР, **2**, 164, 1957.
33. Тарасов В. В. ДАН СССР, **100**, 2, 1955.
34. Ismat Abu-Isa and Malcolm Dole. J. Phys. Chem., v. 69, 8, 1965.
35. Журков С. Н., Левин Б. Я. Сб. работ, посвященных 70-летию академика А. Ф. Иоффе. М., 1950.
36. Биль В. С., Автократова Н. Д. ТВТ, **2**, № 2, 192, 1964.
37. Канавец И. Ф., Лебедев А. И. Промышленность органической химии, № 3, 1939.
38. Мищенко М. И., Самойлов А. В. и др. Пластмассы, № 3, 1966.
39. Holzmuller W., Altenburg K. Physik der Kunststoffe, Akademie—Verlag. Berlin, 1961.
40. Босворт Р. Процессы теплового переноса. М., 1957.
41. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., 1952.
42. Кондратьев Г. М. Тепловые измерения. М., 1957.
43. Шнейдер П. Инженерные проблемы теплопроводности. М., 1960.
44. Внуков А. К., Синякевич В. Г. Наладочные и экспериментальные работы. ОРГЭС, вып. 8, 1959.
45. Дудавский И. Г. Заводская лаборатория, № 6, 1947.
46. Иоффе Ю. М. Труды НИИстройкерамики, вып. 6, 1952.
47. Колечкова А. Ф., Гончаров В. В. Огнеупоры, **1**, 1955.
48. Микрюков В. Е. Заводская лаборатория, № 6, 1951.
49. Пустовалов В. В. Огнеупоры, № 4, 1959.
50. Тимрот Д. Л. Определение теплопроводности строительных и изоляционных материалов. М., 1932.
51. Clements I. F., Vyse I. Transactions of the British Ceramic Society, No 2, 1954.
52. Leo D. W., Kingery W. D. I. Amer. Ceram. Soc., **43**, 11, 1960.

53. Kasor N. S., Moelellang I. D. Rev. Sci. Instr., **31**, 6, 1960.
54. Шредер. Приборы для научных исследований (русский перевод), № 6, 1963.
55. Кондратьев Г. М. Теория подобия и моделирования. Изв. АН СССР, 1951.
56. Дульнев Г. Н. Изв. вузов, Приборостроение, **3**, 1958.
57. Казанский М. Ф. ЖТФ, **19**, 743, 1949.
58. Чудновский А. Ф. ИФЖ, **7**, 1960.
59. Симонов Г. Б. ЖТФ, вып. 8, 1959.
60. Голянд М. М. Труды Ленинградского технологического института холодильной промышленности, т. 14. Л., 1956.
61. Кулаков М. В. ЖТФ, т. 22, вып. 71, 1952.
62. Иоффе А. В., Иоффе А. Ф. ЖТФ, вып. 12, 1952.
63. Вулис Л. А., Поцелуйко В. А. ЖТФ, т. 26, вып. 1, 1956.
64. Шевельков В. А. Мясная индустрия СССР, **2**, 1951.
65. Платунов Е. С. Изв. вузов, Приборостроение, **4**, 1961.
66. Лыков А. В. ЖТФ, **5**, 2, 1935.
67. Шурыгина Е. П. Кандидатская диссертация. М., 1942.
68. Ралко А. В. ИФЖ, **6**, 1958.
69. Ягфаров М. Ш. ДАН СССР, **27**, 3, 1959.
70. Барский Ю. П. Труды НИИСтройкерамики, вып. 15, 1960.
71. Осипова В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М., 1969.
72. Вержинская А. Б., Новиченок Л. Н. ИФЖ, **9**, 1960.
73. Волохов Г. М. ИФЖ, **11**, 5, 1966.
74. Семенов Л. А. Труды Ростовского инженерно-строительного института, вып. 4. Ростов, 1955.
75. Курепин В. В., Платунов Е. С. Изв. вузов, Приборостроение, **3**, 1966.
76. Власов В. В. ИФЖ, **8**, 1962.
77. Волькенштейн В. С. ЖТФ, вып. 2, 1954.
78. Смекалин В. И. ИФЖ, **1**, 1962.
79. Вержинская А. Б. ИФЖ, **4**, 1964.
80. Шурыгина Е. П. Определение термических констант гидроскопических термоизоляторов (в кн. А. В. Лыкова и Л. Ауэрмана «Теория сушки». М., 1946).
81. Новиченок Л. Н. ИФЖ, **9**, 1963.
82. Новиченок Л. Н. В сб. «Тепло- и массоперенос в капиллярнопористых телах». Минск, 1965.
83. Платунов Е. С., Курепин В. В., Комкова Л. А. В сб. «Тепло- и массоперенос», т. 7. Минск, 1968.
84. Кондратьев Г. М. Тепловые измерения. М.—Л., 1967.
85. Новиченок Л. Н. В сб.: «Тепло- и массообмен в неньютоновских жидкостях». М., 1968.

86. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М., 1962.
87. Таблицы вероятностных функций, т. 1. М., 1960.
88. Blackwell J. H. Canad. J. of Physics, vol. **31**, 4, 1953.
89. Немзер В. Г. Автореферат кандидатской диссертации. Минск, 1970.
90. Hellmuth W., Kilian H. G., Miller F. H. Kolloid-z und z. Polymere, **218**, 1, 10—30, 1967.
91. Dole M. Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, **2**, № 2, 221, 1960.
92. Martin H., Muller F. H. Koll. Z. u Z. f. Polymere, **172**, 97, 1960.
93. Adam G., Muller F. H. Koll. Z. u Z. Polymere, **192**, 29, 1963.
94. O'Neill M. J. Anal. Chem., **36**, 1238, 1964.
95. O'Neill M. J. Anal. Chem., **38**, 1331, 1966.
96. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Пластмассы, № 7, 1965.
97. Журков С. Н., Левин Б. Я. Сб. работ, посвященных 70-летию академика А. Ф. Иоффе. М., 1950.
98. Волькенштейн М. В., Шаронов Ю. А. Высокомолекулярные соединения, № 3, 1961.
99. Кальве Э., Прат Д. Микрокалориметрия. М., 1963.
100. Барский Ю. П. Труды НИИСтройкерамики, вып. 20. М., 1962.
101. Abu-Isa I., Crawford V. A., Haly A. R., Dole M. J. of polimer science, **С**, 6, 1963.
102. Барановский В. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Краснобокий Ю. Н. Пластические массы, № 9, 1967.
103. Wilski H., Grewer T. J. of polimer science, **С**, 6, 33—41, 1964.
104. Wilkinson R. W., Dole M. J. of polimer science, **58**, 1089—1106, 1962.
105. Gast T., Hellwege K. H., Kohlhepp E. Kolloid-z., **152**, 1, 24—31, 1957.
106. Hellwege K. H., Кнарре W., Semjonow V. Zeitschrift fur angewandte Physik, **8**, 287—290, 1959.
107. Hsu K. Z., Kline D. E., Tomlinson J. N. J. of appl. polimer science, **9**, 11, 3567—3574, 1965.
108. Hansen D., Ho C. C. of polimer science, **3**, 2, 659—670, 1965.
109. Дейчман Б. С., Горнец Л. В., Туполенко Н. А. Элементоорганические соединения, № 10, 1961.
110. Козлов М. П. Применение полимерных материалов в конструкциях, работающих под нагрузкой. М., 1966.
111. Lohe P. Kolloid-z, z fur Polimere. **203**, 2, 115—119, 1965.
112. Steere R. J. Polymer Sci., **10**, 1673—1685, 1966.

113. Shoulberg R. H. J. of appl. polimer sci., 7, 1597—1611, 1963.
114. Eiermann K. Kunststoffe, 51, 9, 104—109, 1961.
115. Eiermann K., Hellwege K. H., Knappe W. Kolloid-z., 174, 2, 134—142, 1960.
116. Venart J. E. S. J. Chem. and Engng. Data, 10, 3, 1965.
117. Van der E. F. M., Hardebol J., Kalshoven J. Physica, 19, 3, 1953.
118. Pachaiyappan V., Ibrahim S. H., Kuloor N. R. Chemical Engineering, 13, 140—143, 1967.
119. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. М., 1970.
120. Предводителей В. С. ЖФХ, 22, № 3, 1948.
121. Голянд М. М. Автореферат кандидатской диссертации. М., 1955.
122. Комаров А. М., Лукницкий В. В. Справочник для теплотехников электростанций. М., 1949.
123. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов. М., 1959.
124. Бегункова А. Ф. Автореферат кандидатской диссертации. Л., 1950.
125. Бегункова А. Ф. и др. Сборник работ Ленинградского института точной механики и оптики, вып. 12. Л., 1954.
126. Лыков А. В. Тепло- и массообмен в процессах сушки. М., 1956.
127. Новиченок Л. Н., Свирновская И. Л., Маршак В. А., Жуковский Ю. В. В сб. «Теоретическая и инструментальная реология», т. 1. Минск, 1970.
128. Оделевский В. И. ЖТФ, т. 21, вып. 6, 1951.
129. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Липатов Ю. С. ДАН СССР, 104, № 1, физ. химия, 1955.
130. Слонимский Г. Л., Дикарева Т. А. Высокомолекулярные соединения, т. VII, № 7, 1965.
131. Слонимский Г. Л., Дикарева Т. А., Павлов В. И. Высокомолекулярные соединения, т. VIII, № 10, 1966.
132. Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. М., 1955.
133. Андрианов К. А. Теплостойкие кремнийорганические диэлектрики. М., 1957.
134. Андрианов К. А. Высокомолекулярные соединения для электрической изоляции. М., 1961.
135. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. М., 1960.
136. Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. М., 1968.
137. Применение силиконов в химической и нефтехимической промышленности. Перевод с английского. М., 1970.
138. Чечеткин А. В. Высокотемпературные теплоносители. М., 1962.
139. Милс Р. Н., Льюис Ф. М. Силиконы. М., 1964.
140. Андрианов К. А., Грибанова О. И., Чернякова А. М. Вестник электропромышленности, № 6, 10—12, 1945.
141. Немзер В. Г., Расторгуев Ю. Л. Пластические массы, № 7, 1969.
142. Немзер В. Г., Расторгуев Ю. Л. Пластические массы, № 10, 1969.
143. Расторгуев Ю. Л., Немзер В. Г. Тезисы докладов III Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах. Баку, 1968.
144. Расторгуев Ю. Л., Немзер В. Г. Теплоэнергетика, № 12, 1968.
145. Расторгуев Ю. Л., Немзер В. Г. Теплоэнергетика, № 6, 1969.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	2. Стационарный метод плоского слоя	70
	3. Метод источника постоянной мощности	74
	4. Квазистационарные методы	77
	5. Методы монотонного нагрева	79
	6. Метод изотермического источника	81
	7. Метод нагретого зонда	87
	8. Индикаторный метод определения степени анизотропии тепло- и температуропроводности полимеров	90
	9. Методы измерения теплоемкости	94
	Приложение	99
	Литература	110
Предисловие	3	
<b>Глава I. Строение и свойства полимеров</b>	<b>5</b>	
1. Строение макромолекул и классификация полимеров	5	
2. Надмолекулярная структура аморфных полимеров	7	
3. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров	9	
4. Релаксационные явления в полимерах	11	
5. Зависимость температуры стеклования от молекулярного веса и гибкости цепных молекул	12	
6. Влияние деформации на структуру и свойства полимеров	14	
<b>Глава II. Теплофизические свойства полимеров и их зависимость от температуры, деформации и других факторов</b>	<b>17</b>	
1. Механизм переноса тепла в полимерах	18	
2. Теплопроводность линейных аморфных полимеров	21	
3. Анизотропия теплопроводности в одноосно растянутых полимерах	25	
4. Влияние температуры и степени кристалличности на теплофизические свойства полимеров	32	
5. Теплоемкость полимеров	50	
6. Теплофизические свойства лакокрасочных материалов	55	
7. Теплофизические свойства полиорганосилоксановых жидкостей	59	
<b>Глава III. Методы и приборы для определения теплофизических характеристик полимерных материалов</b>	<b>66</b>	
1. Теоретические предпосылки методов	66	

*Людмила Никитична Новиценок,  
Зиновий Пинхусович Шульман*

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

Редактор *Н. Ломако*  
Обложка *Ю. Сергачёва*  
Художественный редактор  
*В. Савченко*  
Технический редактор  
*А. Атлас*  
Корректор *Э. Бакина*

Печатается по постановлению РИСО АН БССР.  
АТ 01677. Сдано в набор 25/VI-71 г. Подписано к печати 8/IX-71 г. Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бум. тип. № 1. Физ.-печ. л. 3,75. Усл. печ. л. 6,3. Уч.-изд. л. 5,1. Изд. зак. 44. Тип. зак. 607. Тираж 1600 экз. Цена 51 к. Издательство «Наука и техника». Минск, Ленинский проспект, 68. Типография им. Франциска (Георгия) Скорины издательства «Наука и техника» АН БССР и Госкомитета Совета Министров БССР по печати. Минск, Ленинский проспект, 68.

**„НАУКА И ТЕХНИКА“**

**готовится к печати книга**

**В. А. БЕЛОГО, Н. И. ЕГОРЕНКОВА,  
Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКОГО**

**«АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К МЕТАЛЛАМ»**

*Объем 10 л. На русском языке. Цена 1 р. 15 к.  
(ориентировочно)*

В книге изложены основы адгезии полимеров к металлам. Рассмотрены теории адгезии (адсорбционная, электромагнитная, электрическая, диффузионная и др.). Описаны методы и приборы для оценки адгезионной способности и прочности адгезионных соединений полимеров и металлов.

Основное внимание уделено адгезии полимеров к металлам в соединениях, формируемых из расплавов полимеров (полимерные покрытия, слоистые и композиционные металлополимерные материалы, армированные металлом полимерные конструкции и т. д.). Показаны преимущества, перспективность и области применения металлополимерных соединений.

Предназначена для инженеров-технологов и исследователей, работающих в области создания полимерных покрытий, металлополимерных материалов и конструкций.

*Заказы направлять по адресам: г. Минск, Омский пер., 13. Управление книжной торговли Государственного комитета Совета Министров БССР по печати.*

*г. Минск, ул. Володарского, 9. Управление книжной торговли Белкоопсоюза.*

*г. Минск, ул. Энгельса, 22. Белорусское подписное и розничное агентство и «Союзпечать»*