

高聚物的热传导性质

张 军¹, 郑昌仁^{1*}, 冯今明²

(1. 南京化工大学高分子系, 南京 210009, 2. 东南大学化学化工系, 南京 210008)

摘要:对聚合物固体、熔体和溶液的传导性质分别进行了论述, 介绍了各控制因素对它们热传导的影响, 阐述了研究聚合物热传导性质今后的发展方向。

关键词:聚合物固体; 聚合物熔体; 聚合物溶液; 热传导

热量传递是在温差作用下出现的能量转移现象。自然界中到处都存在着温差, 因此传热现象随时随地都可能发生。众多的传热现象中, 热量传递被归纳为热传导、热对流和热辐射三种基本方式。热传导是热量传递的基础, 它是指依赖介质内部微观粒子的运动, 而不发生各部分物质间宏观的相对位移, 将热量从高温处迁移到低温处的热量传递现象, 也称之为分子导热^[1]。因此从宏观上讲, 热传导就是指在宏观静态介质中由于温度分布的不均匀性而引起的一种能量传递方式。严格的说来, 纯粹的热传导只能在密实不透明的固体内部才会出现。描述导热现象的物理定理为傅立叶定律(Fourier's law), 其数学表达式为^[2]

$$\frac{q}{A} = -\lambda \frac{\partial t}{\partial n} \quad (1)$$

式中 q ——导热速率;

A ——与导热方向相垂直的传热面(等温面)面积;

λ ——物质的导热系数;

$\frac{\partial t}{\partial n}$ ——温度梯度。

表征物质热传导的三个重要的参数是导热系数(λ)、热扩散系数(α)、热容(C_p)。它们之间的关系是:

$$\alpha = \lambda / C_p \rho \quad (2)$$

ρ 是所要测定物质的密度。

小分子固体、液体的热传导规律研究很多, 也比较深入, 甚至还给出了液体混合物的导热方程^[3~6]。尽管研究聚合物热传导的性质在科学和技术上都具有非常重要的意义, 但是对于聚合物固体、熔体和溶液热传导性质的研究却较少。目前测定热传导参数的方法有稳态法、非稳态法和其它的一些特殊方法^[7~9]。在稳态测试方法中, 试样内部的温度分布是不随时间而变化的稳态温度场, 当试样达到热平衡以后, 借助测量试样每单位面积的热流速率和温度梯度, 就可直接测定试样

基金项目:北京燕山石化公司研究院提供赞助;

作者简介:张军(1974—), 男, 河南郸城县人, 2000年6月南京化工大学硕士毕业, 硕士期间主要从事高分子溶液性质的研究, 现在南京大学攻读博士学位;

* 通讯联系人。

的导热系数。在非稳态温度场,借助测量试样温度变化的速率,一般就可测定试样的导热系数,而且毋须测定热流速率,另由热扩散系数、比热和密度也可计算出导热系数。采用稳态法测试时,控制边界条件需要复杂的装置,而研究聚合物热传导性质的特殊方法则是根据聚合物特有的性质而特定的。非稳态法是一个简单、方便、又易控制的方法。

本文选择聚合物固体、熔体和溶液为论述对象,在进行简单分类的基础上,对它们的热传导性能进行概述。

1 固体聚合物的热传导性质

从理论和实践上来讲,聚合物的导热系数 λ 和热扩散系数 α 是重要的传递性质。在 20 世纪 60 年代,国外的科学工作者们就进行了一些有意义的工作^[10]。研究固体聚合物的热传导性能可以深入了解聚合物固体导热过程中的分子过程;可以拓宽聚合物的应用领域,使许多应用成为可能;固体聚合物热传导过程中所表现出的各向异性对于弄清聚合物的内部结构有很大帮助。

在导体中(金属与合金材料),热传导过程被认为是由两种相互独立的机制来完成的:(1)依靠晶格波的振动和声子的运动;(2)依靠自由电子的平移移动。对于密实的固体聚合物,热传导机制被认为是由原子诱发的晶格波的振动使能量从内部的热面传递到冷面。影响固体聚合物热传导性质的因素很多,主要有:温度、聚集态结构(无定形和晶态)、取向效应^[11,12]。

1.1 无定形高聚物的热传导性能

六七十年代,许多学者^[10,11,13]对无定形高聚物的热传导性能进行了研究,并且发现无论是有机还是无机的无定形固体物质,都具有相同的温度依赖性。低于 0.5K,导热系数 λ 与温度 T^2 成比例;温度升高,导热系数也逐渐增大,当温度达到 5K~15K 时,导热系数 λ 与温度无关,保持不变;温度继续升高(>15K),导热系数又开始增大,温度 $T>60\text{K}$ 时,导热系数同比热成正比。Choy^[11]给出了前人关于无定形固体聚合物出现这种热行为的两种解释,并且对这两种解释进行了分析和深入研究,推出了自己的观点。

1.2 结晶固体聚合物的热传导性能

结晶固体高聚物热传导的研究较之无定形固体聚合物晚得多,但许多学者对这方面的研究产生了兴趣,并相继投入了大量的精力开展研究工作^[14~16]。结晶固体聚合物的热传导性能所表现出来的温度依赖性与无定形聚合物有很大的不同。结晶固体聚合物的导热系数 λ 随温度变化的过程中,没有不变的区域;在 0.1K~20K 范围, λ 表现出与温度 $T^1 \sim T^3$ 的关系。对于高度结晶的聚合物(结晶度 $X \geq 0.7$)如 POM、高密度 PE,它们的导热系数 λ 一开始随温度的增加而增加,温度至 100K 时达到最大值,然后下降;然而对于结晶度较低的聚合物来说(如:低密度 PE、PET、PP),它们的导热系数 λ 一直单调增加到其各自的玻璃化转变温度。

为了解释上述结晶固体聚合物热传导的不正常的行为,Choy 和 Young^[16]在 Maxwell 模型的基础上,提出结晶态固体聚合物热传导的模型。模型表达式为:

$$\frac{\lambda - \lambda_a}{\lambda + 2\lambda_a} = X \left[\frac{2}{3} \frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{\perp}} + \frac{1}{3} \frac{\lambda_{\parallel} - 1}{\lambda_{\parallel} + 2} \right] \quad (3)$$

其中 $\lambda_{\perp} = \lambda_{c\perp} / \lambda_a$, $\lambda_{\parallel} = \lambda_{c\parallel} / \lambda_a$;

λ_a —聚合物中无定形部分的导热系数;

$\lambda_{c\parallel}$ —聚合物的晶粒中平行于链方向的导热系数;

$\lambda_{\perp}$ —聚合物的晶粒中垂直于链方向的导热系数;

X —聚合物的结晶度。

该模型亦称之为两相模型。它将结晶聚合物看成一个复合物,就好像结晶的薄片嵌在无定形的模子中似的。将界面间热阻也考虑进去了的这个模型应用于聚合物(PET, PE, PP),成功的解释了随结晶度增大,导热系数 λ 逐渐减小,并且通过模型方程测定了热阻,发现了热阻与温度 T^2 变化关系,取得了满意的结果。

1.3 取向效应对固体聚合物热传导性能的影响

取向效应对无定形和晶态高聚物的热传导性能的影响是不同的。当一个无定形高聚物被单轴拉伸后,其分子链将向拉伸方向排列。因为分子链的共价键要比分子链间的范德华力大的多,所以可预计到沿拉伸方向的导热系数($\lambda_{\parallel}$)要比垂直于拉伸方向的导热系数($\lambda_{\perp}$)大得多^[11,17]。事实上,取向效应对晶态高聚物热传导性能的影响要比无定形高聚物大的多。

晶态高聚物经过拉伸后,其热传导性能与未经拉伸的试样有很大差别,这引起了很多学者的兴趣。并且发现在高温下,较大的取向会增加聚合物的热传递性,但这种影响会随着温度的降低而减弱^[16,18]。具体的说,因为拉伸而使平行于拉伸方向的导热系数上升,垂直于拉伸方向的导热系数略有下降。根据 Takayanagi^[19]等人的模型,晶态高聚物在高拉伸下会在拉伸方向上产生许多绷紧的带状分子,其结果是许多的晶粒间“桥梁”具有较低的热阻,较高的导热系数和热扩散系数。而在垂直于拉伸方向,分子间相对微弱的键力被损坏,在这个方向上也就引起了较大的热阻。但是,在较低温度下^[18],声子的振动波长较大,使被测样品沿链轴方向和垂直于链轴方向几乎没有区别,从而使高聚物的各向异性变化不明显。

1.4 外界压力对固体聚合物导热性能的影响

热传导的基础理论大致可分为两类:液体模型理论和固体模型理论。前一种理论认为能量转移发生是在毫无关系的个体重复单元间进行的;后一种理论认为声子和晶格缺陷之间的散射现象是能量转移的限制因素,并假定偶合现象存在于重复单元的选择运动中。但这些模型理论都没有明确的阐明外界压力其实是一个重要的参数。

玻璃化转变和其它的二级转化是聚合物最重要的特征。在这些转变中,悬挂的侧链和基团就开始旋转或振动。外界压力通过减小聚合物的自由体积而使其更密实,所以链段旋转所需要的能量增加了。也就是说因为压力产生了两种影响,一种是键角和链内距离的变化而引起的瞬间变化,另一种是分子结构和链排列的改变。外界压力对固体聚合物导热性能的影响并没有引起研究人员的足够重视,人们对这方面研究的还比较少。在这一方面做工作最多的是 Andersson 和 Sundqvist^[20];Lohe^[21]测定了聚合物在 1~300bar 压力下的导热系数;Barker^[22]研究了聚烷基丙烯酸酯在 2kbar 以下压力的导热系数。所有的数据都表明随着压力的增加,固体聚合物的导热系数值也增加,这是因为外界压力增加,聚合物变得更加密实,有序度提高了,所以导热系数增加了。

除了对上述所提及的固体聚合物导热的几个本质影响因素外,科研工作者们还对固体聚合物热传导做了其它一些探索。Saeki, Tsubawa 和 Yamaguchi^[23,24,25]根据前人得到的聚合物导热系数的数据,研究了导热系数、温度、压力依赖性同状态方程之间的关系。研究工作发现,导热系数同热压力之间有明显的关系。Barker, Chen 和 Frost^[22]测定聚烷基丙烯酸酯同系物的导热系数,研究了化学结构对聚合物导热系数的影响,发现同系物仅是端基有所不同,它们的热传导规律也不尽相同。所有的这些研究对于揭示固体聚合物的热传导机理是很有理论价值的,也具有很大的实践意义。

2 聚合物熔体、溶液的热传导性能

研究聚合物熔体、溶液热传导的性质具有较大的实用意义。一是表现在理论研究上,通过热传导的数值及其变化规律,可以帮助人们认识高聚物熔体、溶液的分子结构和分子间的相互作用,以及它们的传热机理;二是可以为工业设计提供可靠的热传导相关数据;三是在混合物的组分分析上,通过一系列已知浓度溶液的热传导数据,得到热传导数据同浓度之间的关联式和工作曲线,从而由未知浓度高聚物溶液的热传导数据通过关联式计算或在工作曲线上得到其浓度值,从而实现组分分析。

总的来说,液体的热传导机制比固体复杂得多,属于正在深入研究的工作。近期的研究表明,声波在液体中的传播速度与导热密切相关。所以,声波即弹性振动波的传播也是液体导热的机制之一。液体中还存在分子的微观运动,因此液体的热传导是分子扩散和弹性波传播联合作用的结果。液体热传导性质的测定是比较困难的,因为液体在有温度梯度存在的温度场内,容易产生对流,使得实验测得的数据比真实的导热数据要大一些。对于小分子液体热传导数据的测量,人们对其研究的比较多。但迄今对于高聚物熔体、溶液热传导性能的测定研究却还比较少。鉴于高聚物熔体的热传导性质与固体的热传导性质更相近,而且较易测定,所以在这里主要涉及高聚物溶液的热传导性质。

高聚物溶液是一个复杂的混合物体系,它的热传导性质所受的影响因素很多,如温度、压力、溶质的分子量及其分布、溶剂的性质、溶液的浓度、粘度等等。高聚物溶液热传导性能的研究,前人仅留下了少量的工作。Christiansen 和 Craig^[26], Oliver 和 Jenson^[27] 都曾在试验中发现:浓度 1%~4% 的卡鲍波卡(Carbopol)-934, 羧甲基纤维素(CMC), 聚乙烯氧化物, 以及聚丙烯酰胺等的水溶液导热系数比相应温度下的纯水的导热系数低不到 5%, 然而, Bellet^[28] 等人观测到, 对于更高浓度(重量百分比超过 10%~15%)的卡鲍波卡-960 水溶液和 CMC 水溶液, 导热系数的测量值显著的减小了。随后, Lee^[29] 等人应用常规的导热系数传感器测量了四种不同温度下多种非牛顿流体的导热系数, 结果证实了一条实际应用的假设:如果在聚合物水溶液中, 聚合物的质量百分比浓度小于 1%, 则此溶液的导热系数等于相应温度下纯水的导热系数。Kenawy^[30] 等人测定了不同温度下的聚乙烯醇水溶液的导热系数(λ)、热扩散系数(α)和热容(C), 并考虑了 γ 射线辐射对这些性质的影响。研究发现聚乙烯醇溶液的 λ 、 α 和 C 随温度升高而升高, 随浓度和随 γ 射线辐射剂量的增加而降低。温度升高, 分子运动加快, 碰撞机率增加导致 λ 、 α 和 C 均增加; 浓度和 γ 射线辐射剂量的增加, 使溶液粘度 η 增加, 根据 Berman^[31] 公式:

$$\lambda\eta = \text{const} \quad (4)$$

粘度 η 的增加必然导致导热系数减小。由粘度与分子量的关系还可以预测高聚物分子量的增加也会导致导热系数减小。作者^[32,33] 测定了 SBS 在聚合过程中不同阶段产物环己烷溶液的热扩散系数, SBS 溶液的热扩散系数随浓度和溶质分子量的增加而减小, 并且在较低浓度区域内(<8%~10%), 热扩散系数随浓度的增加下降很快, 而在较高浓度区域内(>10%), 热扩散系数变化不大。结合前人的工作, 指出有序度和粘度是影响高分子溶液热传导规律的关键因素。

如果能将高聚物溶液的热传导性质参数同某些物性参数以及温度、压力关联起来, 建立数学模型, 将为深刻了解聚合反应过程并对其进行在线控制提供工具。Nemzer^[34] 等人测定了聚乙基硅氧烷液体在一定温度和压力下的导热系数, 并对所得结果进行拟合, 得到以下方程:

$$\lambda_{p,T} = \lambda_{T_0,P} - \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_P^{\text{mid}} (T - T_0) \quad (5)$$

$\lambda_{T_0,P}$ 为在 293K, 一定压力下的导热系数。

$$\lambda_{T_0,P} = \lambda_{T_0} + C \ln \left[1 + \frac{P}{B} \right]$$

λ_{T_0} 是在 293K, 一个大气压下的导热系数, C 、 B 为常数。

马渝平^[35]在 90 年代初曾用智能导热系数测定仪测定了不同单体转化率下溶聚丁苯橡胶(SBR)胶液在一定温度范围内的导热系数,并用最小二乘法进行了关联,得到了导热系数 λ 同温度 T 和转化率 X 之间的经验式。但是这些简单的模型都不具代表性,适用范围较小,不能真正说明聚合物溶液的热传导机制。

3 聚合物热传导性质今后的研究方向

通过探讨固体聚合物热传导的机制,完善固体聚合物热传导性质的参数,使聚合物的应用领域不断的扩大;明确认识不同的控制因素对固体聚合物热传导的贡献,建立相应的热传导模型;通过对高聚物熔体和溶液热传导的了解,加深对一般液体热传导机制的认识,树立一个应用广泛的液体热传导机制;能够建立聚合物热传导性质参数与不同影响因素的关联,为工业控制和实际应用做贡献。

总之,目前对于高聚物热传导的性质研究还较少,尤其是对于高分子溶液这个体系的研究就更少。在进行这方面的工作的时候,能够查阅到有关聚合物溶液热传导方面的中文文献很少。做这方面的研究不但能够为聚合反应工程服务,而且还是对高聚物溶液理论的一种补充贡献。

参考文献:

- [1] 姜任秋. 热传导、质扩散与动能传递中的瞬态冲击效应, 北京: 科学出版社, 1997, 1.
- [2] 王绍亭, 陈涛. 动量、热量和质量传递, 天津: 天津科学技术出版社, 1986, 156.
- [3] Zhang Y Z, Cheng S X, Lee J A, et al. Int J Thermophys, 1991, 12(3): 577.
- [4] 陈则韶, 藤井哲, 藤井丕夫, 等. 工程热物理学报, 1989, 10(4): 417.
- [5] 童景山, 王鹏鹏. 工程热物理学报, 1983, 4(4): 377.
- [6] 王小芳, 杨孟林, 胡凌云, 等. 西北大学学报, 1997, 27(3): 214.
- [7] [美] Y S 杜洛金. 固体热物理性质导论——理论与测量. 奚童庚, 王梅华等译. 北京: 中国计量出版社, 1987, 42.
- [8] Schimpf M E, Giddings J C, J Polym Sci, Polymer Physics Edition, 1989, 27(6): 1317.
- [9] Chen F C, Poon Y M, Choy C L. Polymer, 1977, 18, 129.
- [10] Eienmann K, Hellwege K-H, J Polym Sci, 1962, 57: 99.
- [11] Choy C L. Polymer, 1977, 18(10): 984.
- [12] Choy C L, Luk W H, Chen F C. Polymer, 1978, 19: 155.
- [13] Resse W. J Appl Phys, 1966, 37: 864.
- [14] Kavesh S, Schultz J M. J Polym Sci, Part A-2, 1970, 8: 243.
- [15] Burgess S, Greig D. J Phys, (C), 1977, 10: 169.
- [16] Choy C L, Young K. Polymer, 1977, 18(8): 769.
- [17] Sterzynski T, Linster J-J. Polym Eng & Sci, 1987, 27(12): 906.
- [18] Gibson A G, Grey D, Sahota M, et al. J Polym Sci, Polymer Letters Edition, 1977, 15: 183.
- [19] Takayanagi M, Imada K, Kajiyama T. J Polym Sci, Polymer Symposia, 1966, 15: 263.

- [20] Andersson P, Sundqvist B. J Polym Sci, Polymer Physics Edition, 1975, 13;243.
- [21] Lohe P, Kolloid Z Z, Polym, 1966, 204;7.
- [22] Barker R E, JR, Chen R Y S, et al. J Polym Sci, Polymer Physics Edition, 1977, 15;1199.
- [23] Saeki S, Tsubokawa M, Yamaguchi T. Polymer, 1988, 29;123.
- [24] Saeki S, Tsubokawa M, Yamaguchi T. Polymer, 1989, 30;672.
- [25] Saeki S, Tsubokawa M, Yamaguchi T. Polymer, 1990, 31;1919.
- [26] Christiansen E B, Craig S E, AICHE J, 1962, 8;154.
- [27] Oliver D R, Jeson V G. Chem Eng Sci, 1964, 19;115.
- [28] Bellet D, Sengelin M, Thirriot. Int J Heat Mass Transfer, 1975, 18;1177.
- [29] Lee W Y, Cho Y I, Hartnet J P. Heat Mass Transfer, 1981, 8;225.
- [30] Kenawy M A, Dakrouy A Z, Osman M B S. J Appl Polym Sci, 1991, 43(7);1393.
- [31] Berman R J. J Chem Phys, 1958, 29; 1278.
- [32] 张军. 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物溶液结构参数的研究, 南京化工大学硕士论文, 2000.
- [33] 张军, 郑昌仁, 徐敏, 等. 2000'全国第三届高聚物分子表征会议学术论文预印集, 105.
- [34] Nenzler V G, Nenzler L V, Pugach V V. J. Chem. Eng. Data, 1996, 41(4);848.
- [35] 马渝平. 合成橡胶工业, 1992, 15(4);217.

Survey of Thermal Conductivity Property of Polymer

ZHANG Jun¹, ZHENG Chang-ren¹, FENG Jin-ming²

(1. Department of Polymer, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjiang 210008, China)

Abstract: In this paper, thermal conductivity property of polymer solid, polymer melt and polymer solution was discussed respectively. The influence of various controlling factors on their thermal conductivity property was mostly presented. Finally, some view on the future development of thermal conductivity of polymer was submitted.

Key words: Polymer solid; Polymer melt; Polymer solution; Thermal conductivity