

УДК 536.208

А. А. Коптелов

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

*Исследовано влияние давления инертного газа (аргона) в диапазоне 0,1...7,0 МПа на теплофизические характеристики полимерных композиционных материалов различного состава и структуры при температурах от 293 до 1073 К. Проанализированы возможные причины увеличения теплопроводности и объемной теплоемкости материалов в температурном интервале их термического разложения.*

Полимерные композиционные материалы, используемые в качестве разрушающихся теплозащитных покрытий элементов теплонапряженных конструкций, в процессе работы могут подвергаться воздействию высокотемпературных газовых сред при давлениях ( $p$ ) до нескольких десятков МПа [1]. Очевидно, при относительно низких температурах ( $T < 373 \dots 423$  К) давления такого уровня не могут оказать существенного влияния на теплофизические характеристики (ТФХ) практически несжимаемых непористых структур. Данные о влиянии давления на ТФХ “коксоующихся” полимерных материалов в интервале их термического разложения и при более высоких температурах в настоящее время практически отсутствуют. Настоящая работа, призванная восполнить этот пробел, является продолжением серии статей [2–4], посвященных исследованию влияния давления на комплекс тепловых свойств разлагающихся полимерных композиций.

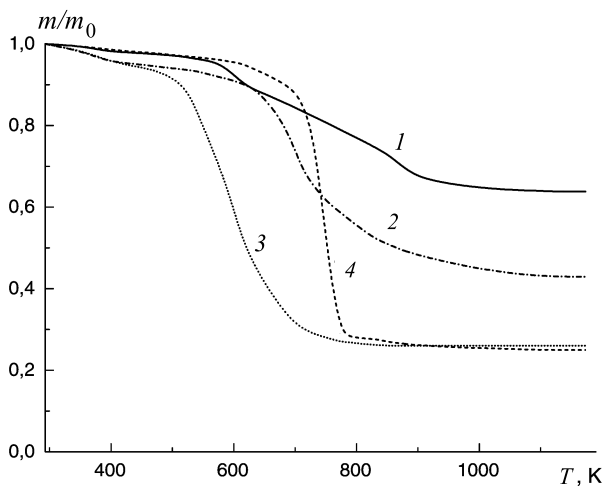
Объектами исследования были модельные композиционные материалы различного состава и структуры, близкие по комплексу своих эксплуатационных характеристик к материалам, используемым в качестве теплозащитных покрытий. Их основные компоненты, плотность  $\rho_0$  при температуре  $T_0 = 293$  К и коксовые числа  $K$  приведены в табл. 1. Значения  $K$  найдены, как отношения масс коксовых остатков  $m_k$ , соответствующих  $T = 1173$  К и полученных в термогравиметрических опытах при давлении  $p_0 = 0,1$  МПа в атмосфере аргона, к исходным массам образцов  $m_0$  при 293 К. Кривые убыли массы образцов в таких опытах ( $m_0 = 50$  мг, скорость нагрева  $b = 0,17$  К/с) приведены на рис. 1.

**Основные компоненты, значения плотности (при  $T_0 = 293 \text{ К}$ ) и коксовые числа исследованных материалов**

| Обозначение в тексте | Основные компоненты   | $\rho_0, \text{ кг/м}^3$ | $K = m_k/m_0$   |
|----------------------|---|--------------------------|-----------------|
| <i>K-1</i>           | Ткань асбестовая, смола феноло-формальдегидная (резольная)                        | $1500 \pm 50$            | $0,64 \pm 0,02$ |
| <i>K-2</i>           | Каучук СКН-26, смола феноло-формальдегидная, бакелитовая мука                     | $1200 \pm 20$            | $0,43 \pm 0,01$ |
| <i>K-3</i>           | Смола эпоксидная (ЭД-5), смола эпоксифурановая ЭФ, лента хлопчатобумажная, каолин | $1250 \pm 20$            | $0,26 \pm 0,01$ |
| <i>K-4</i>           | Каучук СКЭПТ-40, диоксид кремния, смола феноло-формальдегидная                    | $980 \pm 20$             | $0,25 \pm 0,01$ |

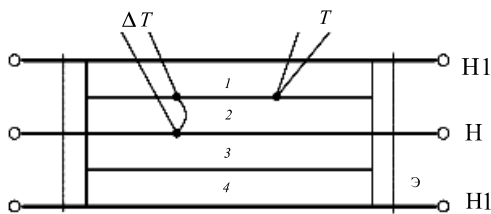
Теплофизические характеристики материалов (теплопроводность  $\lambda$ , объемную теплоемкость  $C\rho$ , температуропроводность  $a$ ) определяли одновременно методом монотонного режима [5] (использован вариант этого метода, реализующий граничное условие второго рода — нагрев образцов постоянным тепловым потоком в одномерной геометрии).

Схема измерений приведена на рис. 2. Исследуемые образцы 1–4 в форме пластин расположены симметрично относительно основного плоского электронагревателя Н (по две пластины с каждой стороны), мощность которого в ходе опыта не изменяется. С помощью до-



**Рис. 1. Зависимости относительной массы образцов исследуемых материалов от температуры, полученные при давлении 0,1 МПа в атмосфере аргона (исходная масса образцов  $m_0 = 50 \text{ мг}$ , скорость нагрева  $b = 0,17 \text{ К/с}$ ):**

1 — *K-1*; 2 — *K-2*; 3 — *K-3*; 4 — *K-4*



**Рис. 2. Основные элементы схемы комплексного измерения ТФХ методом монотонного режима:**

1-4 — исследуемые образцы в форме плоскопараллельных пластин; Н — основной нагреватель; Н1 — верхний и нижний охранный нагреватели; Э — адиабатический экран, снабженный боковым охранным нагревателем;  $T$  — термопара для измерения температуры;  $\Delta T$  — термопара для измерения перепада температур

полнительных нагревателей Н1 температура наружных граней верхней и нижней пластин поддерживается равной температуре поверхностей пластин, примыкающих к нагревателю Н. Утечки теплоты с боковой поверхности сборки сводятся к минимуму из-за применения адиабатического экрана Э, температура которого в ходе опыта поддерживается равной средней температуре боковой поверхности пакета образцов. В этих условиях (при постоянных ТФХ) с определенного момента времени  $\tau_0$  реализуется квазистационарный режим прогрева, характеризуемый линейной зависимостью температуры образцов от времени и параболическим распределением температур в верхних и нижних двойных пластинах. Расчетные формулы для ТФХ, зависящих от температуры, имеют следующий вид:

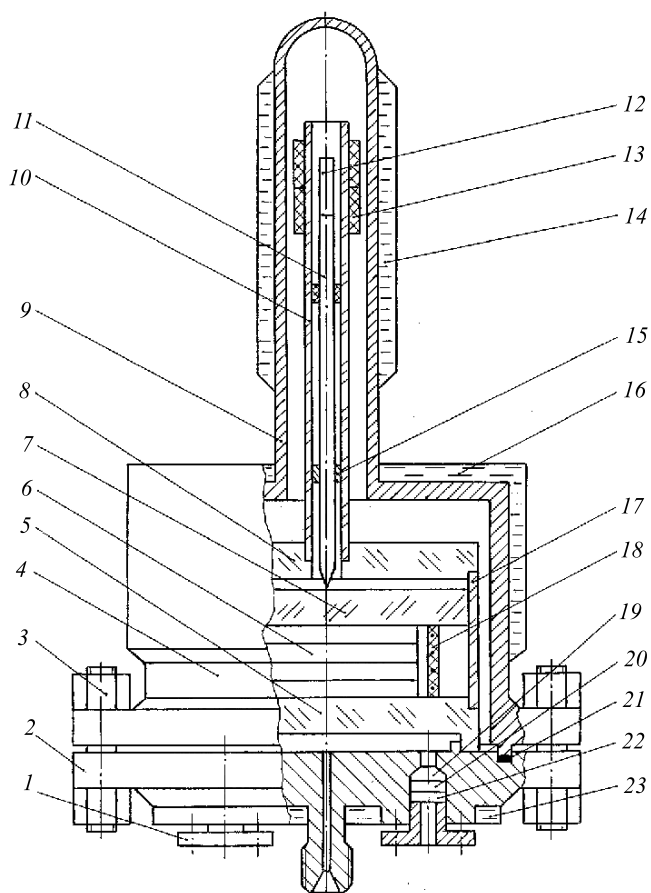
$$\lambda = \frac{q\delta b_1}{2\Delta T b_2} (1 + \varphi); \quad (1)$$

$$C\rho = \frac{q}{\delta b_2} (1 + \psi); \quad (2)$$

$$a = \frac{\lambda}{C\rho}, \quad (3)$$

где  $b_1 = \frac{d}{d\tau} \left( T + \frac{1}{6}\Delta T \right)$ ;  $b_2 = \frac{d}{d\tau} \left( T + \frac{1}{3}\Delta T \right)$ ;  $\Delta T$  — перепад температур в пластине;  $\rho$  — плотность исследуемого материала;  $C$  — его удельная теплоемкость при постоянном давлении;  $\delta$  — толщина пластины;  $q$  — тепловой поток, входящий в пластины;  $\varphi$  и  $\psi$  — поправки первого порядка малости, зависящие от производных  $d\lambda/dT$  и  $d(C\rho)/dT$  (методы их расчета изложены в работе [5]).

Схема рабочей камеры экспериментальной установки для определения теплофизических характеристик приведена на рис. 3. Пакет исследуемых образцов  $b$  размещен между пластинами 5 и 7 из кварцевого стекла. С ростом температуры толщина образцов может заметно изменяться; линейный размер пакета в направлении теплового потока кон-



**Рис. 3. Схема рабочей камеры экспериментальной установки для определения ТФХ при давлениях до 10 МПа и температурах до 1073 К:**

1 — микрофланец; 2 — крышка; 3 — болтовое соединение; 4 — камера; 5, 7, 8 — кварцевые пластины; 6 — пакет исследуемых образцов; 9 — труба для размещения механизма перемещения; 10, 11 — трубка и стержень из плавленного кварца; 12, 13 — сердечник и катушка дифференциально-трансформаторного датчика; 14, 16, 23 — рубашки охлаждения; 15 — фторопластовые втулки; 17 — кварцевая труба; 18 — сборка бокового охранного нагревателя; 19, 22 — электроизоляторы; 20, 21 — прокладки из резины и фторопласта

тролируется дифференциально-трансформаторным датчиком 13, смонтированным на трубке 10 из плавленного кварца. Из этого же материала, имеющего минимальный коэффициент линейного расширения, выполнены и остальные детали устройства для измерения перемещений: цилиндрическая труба 17, пластина 8, стержень 11, на котором закреплен сердечник 12 датчика 13. Рабочая камера 4 с нижней крышкой 2, на которой установлена вся конструкция, изготовлены из коррозионно-стойкой стали. Электрические провода выводятся из камеры через изоляторы 19 и 21 и резиновые прокладки 20, уплотняемые микрофлан-

цами. Газовые магистрали присоединяются к штуцерам, расположенным на крышке 2, через уплотнения типа “шар по конусу”. Камера, рассчитанная на максимальное рабочее давление 10 МПа, охлаждается водопроводной водой с помощью холодильников 16, 23. В месте расположения датчика 13 поддерживается постоянная температура с помощью рубашки охлаждения 14, смонтированной на трубе 9 и соединенной к водяному термостату.

Питание плоского константанового (выше 773 К — нихромового) нагревателя Н (см. рис. 2) осуществляется постоянным током от стабилизированного источника ВС-25, равенство температур поверхностей пластин, примыкающих к нагревателям Н и Н1, а также средней температуры боковой поверхности пакета и экрана Э поддерживается автоматически высокоточными ПИД-регуляторами типа ВРТ-3. В качестве первичных датчиков использовали дифференциальные хромель-алюмелевые термопары, в качестве предварительных усилителей — микровольтмикроамперметры типа Ф116. Такие же термопары применяли для измерения температуры  $T$  и разности температур  $\Delta T$ . Зависимости  $T$ ,  $\Delta T$ , сигнала трансформаторного датчика (см. рис. 3), пропорционального изменению толщины пакета образцов, и тока нагревателя Н от времени регистрировали самописцем КСП-4.

Исследуемые образцы предварительно термостатировали в отдельной камере в среде аргона при давлениях от 0,1 до 7,0 МПа и температурах  $T^*$  в диапазоне 373... 1073 К в течение  $\sim 30$  мин (образцы вносили в предварительно разогретую печь). Затем образцы охлаждали, не меняя давления, до комнатной температуры. На термограммах термостатированных образцов, полученных методом дифференциального термического анализа (ДТА), при всех  $T < T^*$  отсутствовали ясно выраженные пики выделения или поглощения теплоты. Неровности, образующиеся на поверхности образцов, шлифовывали, доводя их толщину до одинакового размера ( $\delta = 4 \dots 6$  мм) с погрешностью  $\sim 0,2$  мм. Площадь поверхности пластин составляла от  $50 \times 50$  до  $70 \times 70$  мм<sup>2</sup>. В связи со значительным возрастанием электропроводности образцов, по мере того как увеличивается  $T^*$ , возникает проблема изоляции термопарных датчиков. Датчики изолировали с помощью кварцевой ткани или высокотемпературной слюды. Тепловое сопротивление, вносимое слоями электроизоляции, определяли в опытах с эталонными образцами из керамики и плавленного кварца, и далее, наряду с теплоемкостью дополнительных конструктивных элементов, рассчитываемой по аддитивной схеме, учитывали в виде поправок к значениям ТФХ, найденным по формулам (1)–(3). Вносимая при этом погрешность по порядку величины сравнима со значениями  $\varphi$  и  $\psi$  в формулах (1) и (2). Дополнительные погрешности, обусловленные непостоянством толщины

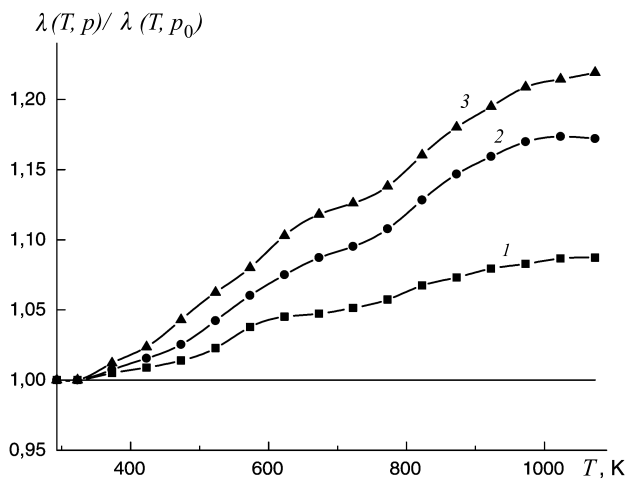
образцов  $\delta$  и теплового потока  $q$  в ходе опыта, как правило, не превосходили поправок второго порядка малости, связанных с температурной зависимостью ТФХ [5].

Опыты по определению ТФХ с каждым пакетом образцов, термостатированных при  $T^*$ , проводили в температурном диапазоне от  $T_0 = 293$  К до  $T^*$ . Результаты измерений теплопроводности и объемной теплоемкости исследованных композиционных материалов при  $p_0 = 0,1$  МПа и  $p_{\max} = 7,0$  МПа, приведенные в табл. 2, относятся к  $T = T^*$  и являются, таким образом, ординатами огибающих кривых экспериментальных зависимостей  $\lambda(T)$  и  $C\rho(T)$  с различными степенями термического разложения [6]. Случайная составляющая относительной предельной погрешности сплайн-интерполированных результатов измерений, приведенных в табл. 2 и на рис. 4–6, при доверительной вероятности 0,9 не превышает 3...7% при  $T < 473$  К и может достигать 12...15% при температурах 873...1073 К (на анализе

Таблица 2

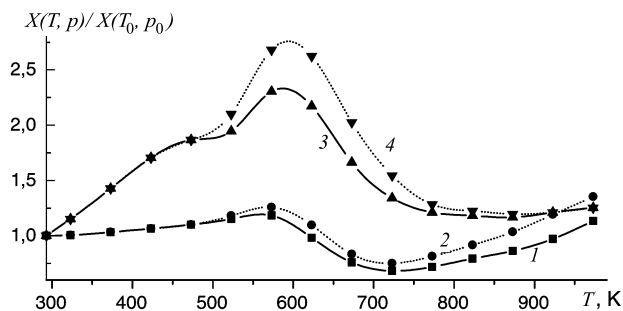
**ТФХ исследованных материалов при давлениях 0,1 и 7 МПа (размерность:  $\lambda$  — Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $C\rho$  — кДж·м<sup>-3</sup>·К<sup>-1</sup>)**

| Материал | $p$ , МПа | Характеристика | Температура, К |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------|-----------|----------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|          |           |                | 293            | 373   | 473   | 573   | 673   | 773   | 873   | 973   | 1073  |
| K-1      | 0,1       | $\lambda$      | 0,590          | 0,600 | 0,613 | 0,590 | 0,543 | 0,543 | 0,576 | 0,627 | 0,687 |
|          |           | $C\rho$        | 1730           | 2100  | 2620  | 2550  | 2530  | 2340  | 2070  | 1890  | 1840  |
|          | 7,0       | $\lambda$      | 0,589          | 0,612 | 0,647 | 0,637 | 0,607 | 0,618 | 0,680 | 0,758 | 0,837 |
|          |           | $C\rho$        | 1730           | 2180  | 3140  | 3100  | 3060  | 2510  | 2140  | 1940  | 1910  |
| K-2      | 0,1       | $\lambda$      | 0,217          | 0,224 | 0,239 | 0,257 | 0,165 | 0,156 | 0,187 | 0,246 | —     |
|          |           | $C\rho$        | 1560           | 2230  | 2910  | 3590  | 2590  | 1890  | 1820  | 1950  | —     |
|          | 7,0       | $\lambda$      | 0,217          | 0,224 | 0,239 | 0,273 | 0,181 | 0,177 | 0,224 | 0,294 | —     |
|          |           | $C\rho$        | 1560           | 2230  | 2910  | 4180  | 3160  | 2000  | 1860  | 1950  | —     |
| K-3      | 0,1       | $\lambda$      | 0,230          | 0,261 | 0,252 | 0,146 | 0,180 | 0,230 | —     | —     | —     |
|          |           | $C\rho$        | 1730           | 2810  | 3000  | 2190  | 1300  | 950   | —     | —     | —     |
|          | 7,0       | $\lambda$      | 0,230          | 0,265 | 0,280 | 0,185 | 0,230 | 0,285 | —     | —     | —     |
|          |           | $C\rho$        | 1730           | 2920  | 3570  | 2510  | 1680  | 980   | —     | —     | —     |
| K-4      | 0,1       | $\lambda$      | 0,190          | 0,200 | 0,218 | 0,228 | 0,160 | 0,145 | 0,130 | —     | —     |
|          |           | $C\rho$        | 1350           | 1700  | 1870  | 1920  | 1720  | 1400  | 800   | —     | —     |
|          | 7,0       | $\lambda$      | 0,190          | 0,200 | 0,218 | 0,228 | 0,190 | 0,180 | 0,160 | —     | —     |
|          |           | $C\rho$        | 1350           | 1700  | 1870  | 2020  | 1880  | 1520  | 1000  | —     | —     |



**Рис. 4.** Зависимость теплопроводности материала **К-1** от температуры (по оси ординат отложены отношения  $\lambda$ , полученные при одинаковых  $T$  и различных  $p$ , к ее значениям при тех же  $T$  и давлении  $p_0 = 0,1$  МПа):

1 —  $p = 1,0$  МПа; 2 —  $p = 4,0$  МПа; 3 —  $p = 7,0$  МПа

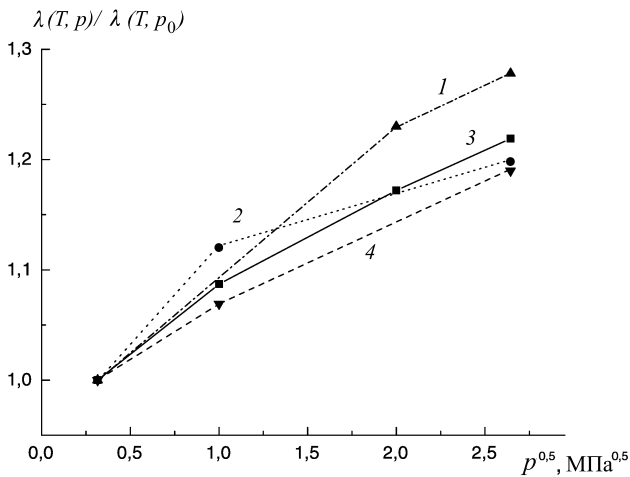


**Рис. 5.** Зависимость ТФХ материала **К-2** от температуры (по оси ординат отложены отношения ТФХ к их исходным значениям при  $T_0 = 293$  К и  $p_0 = 0,1$  МПа):

1, 2 —  $X \equiv \lambda$ ; 3, 4 —  $X \equiv C_p$ ; 1, 3 —  $p = 0,1$  МПа; 2, 4 —  $p = 7,0$  МПа

неисключенных систематических погрешностей мы останавливаться не будем). Тем не менее, тенденция изменения ТФХ с ростом давления прослеживается отчетливо и заключается в увеличении теплопроводности и удельной теплоемкости в температурном интервале термического разложения материалов. Сопоставление ТФХ, полученных при  $p_0$ , с результатами измерений при более высоких давлениях (от 1 до 7 МПа) и одинаковых температурах показал, что для 75% значений  $\lambda$  и  $C_p$  гипотезу их случайного расхождения необходимо отвергнуть (сравнение средних значений ТФХ проводили по  $t$ -критерию [7] с вероятностью ошибки 0,1).

Увеличение  $\lambda$  с ростом  $p$  прежде всего связано с различиями в микроструктуре твердого остатка в условиях термостатирования при раз-



**Рис. 6. Зависимость отношения теплопроводности исследуемых материалов от  $p^{0,5}$  (давление  $p$  выражено в МПа) к ее значениям при  $p_0 = 0,1$  МПа:**  
 1 — материал K-1,  $T = 1073$  К; 2 — материал K-2,  $T = 873$  К; 3 — материал K-3,  $T = 673$  К; 4 — материал K-4,  $T = 673$  К

личных давлениях. Эти различия хорошо видны на фотографиях микрошлифов исследованных материалов. С ростом давления структура материалов становится более однородной, повышается объемная плотность, уменьшается количество как пор относительно больших размеров, так и микротрещин. У резиноподобных материалов типа K-4 при повышенных давлениях уменьшается вероятность локальных вздутий (“вспучивания” [8]), обусловленных испарением продуктов разложения во внутренние полости (пузыри). Эти структурные изменения приводят к возрастанию  $\lambda(p)$  и для полностью прококсованных материалов.

Еще одной причиной возрастания теплопроводности материалов при повышении давления является, по-видимому, накопление в образцах продуктов разложения, обладающих относительно высокой молекулярной массой и не полностью испаряющихся при температурах термостатирования. На такую возможность указывают данные, полученные методом динамической термогравиметрии [3]: скорость испарения продуктов разложения при повышенных давлениях может стать лимитирующей для брутто-процесса полимер–газ. Эта же причина (наряду с относительным увеличением плотности), вероятно, приводит и к возрастанию объемной теплоемкости  $C\rho$  в температурной зоне разложения с увеличением давления.

Существенное влияние на теплопроводность твердого каркаса образующегося коксового слоя может оказывать отложение в порах пиролизического углерода. Интенсивность этого процесса зависит от давления, скорости нагрева образцов, толщины уже имеющегося на их



поверхности коксового слоя и ряда других факторов. Так, при увеличении минимального линейного размера образцов материала  $K-2$  с 0,5 до 6 мм коксовые числа  $K$  в опытах с “ударным” нагревом (внесение образцов в печь, разогретую до 1273 К,) возрастали на 0,02...0,04 по сравнению с их значениями, приведенными в табл. 1.

Увеличение теплопроводности материалов (и, в меньшей степени, их объемной теплоемкости) с ростом температуры и давления в определенной мере обусловлено также увеличением теплопроводности окружающего газа (аргона), его плотности и удельной теплоемкости. Так, для  $p_0 = 0,1$  МПа теплопроводность аргона ( $\lambda_{Ar}$ ) при 300 К равна  $0,0177 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , при 1000 К она возрастает до  $0,0436 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , т.е. приблизительно в 2,5 раза [9]. С ростом давления от 0,1 до 10 МПа  $\lambda_{Ar}$  при 300 К увеличивается в 1,27 раза, при 1000 К — в 1,03 раза. Удельная теплоемкость ( $C_p$ ) аргона при  $T = 300$  К составляет соответственно 0,521 и 0,645 кДж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> для  $p = 0,1$  и  $p = 10$  МПа; с ростом температуры различия в  $C_p$  уменьшаются и не превышают для этих давлений 6% при 500 К и 1% при 1300 К [9]. Количественно влияние теплофизических свойств газа, заполняющего поры, может быть учтено на основе модели, адекватно отражающей строение исследуемого материала [10]. Для построения такой модели необходимо знать степень связности твердого каркаса, его пористость, в том числе количество открытых и закрытых пор и их распределение по размерам, а также ТФХ каждого из компонентов твердой фазы в заданном температурном диапазоне. Такая задача по своей сложности значительно превосходит задачу экспериментального определения свойств в стабилизированном (или, в данном случае, квазистабильном) состоянии. Поэтому ограничимся лишь кратким анализом полученного эмпирического материала.

Максимальное относительное увеличение  $\lambda$  и  $C_p$  с ростом давления от 0,1 до 7,0 МПа при любых температурах в диапазоне от 293 К до  $T_{max}$  (873...1073 К) не превышает для всех исследованных материалов соответственно 30 и 25%. Зависимости  $\lambda(T)$  и  $C_p(T)$  для одного и того же материала при различных давлениях имеют достаточно регулярный характер; типичный пример для материала типа  $K-1$  приведен на рис. 4.

Максимумы на кривых  $\lambda(T)$ , наблюдаемые при всех давлениях (рис. 5), связаны, вероятно, с процессами развития пористости, протекающими с увеличением температуры и размораживанием дополнительных степеней свободы при постепенном переходе полимерных связующих или их компонентов в вязкотекучее состояние (аналогичное поведение  $\lambda(T)$  характерно для ряда полимеров при их переходе из стеклообразного в высокоэластичное состояние [11]).

Температурная зависимость объемной теплоемкости исследуемых материалов в зоне разложения характеризуется наличием более или менее выраженных экстремумов (см. рис. 5), что, по-видимому, обусловлено, главным образом, протеканием процессов порообразования и дальнейшей усадки материала, а также различиями значений удельной теплоемкости полимеров и конденсированных фаз продуктов их разложения.

При каждой фиксированной температуре  $T$  производные  $\partial\lambda/\partial p$  и  $\partial(C\rho)/\partial p$  уменьшаются с увеличением давления. Хотя к настоящему времени объем накопленных экспериментальных данных ограничен, можно с достаточной долей уверенности утверждать, что

$$\lambda(p) = \lambda(p_0) + A \cdot p^n, \quad C\rho(p) = C\rho(p_0) + B \cdot p^n, \quad (4)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $n$  — константы, причем  $n \leq 0,5$ . Зависимость относительных значений теплопроводности исследованных материалов при некоторых фиксированных температурах от  $p^{0,5}$  приведена на рис. 6.

При высоких скоростях нагрева в условиях эксплуатации (от десятков до сотен градусов в секунду) температурная зона интенсивного разложения материалов, для которых этот процесс подчиняется формальной кинетике [12], существенно сужается и не превышает 100...300 К. При этом локальные (по температуре) изменения ТФХ не отражают общего характера влияния давления на перенос теплоты в теплозащитном покрытии. Поэтому для предварительного анализа степени влияния давления на изменения ТФХ материалов в различных режимах прогрева и прогнозирования их поведения для вновь разрабатываемых покрытий целесообразно ввести некоторые условные обобщенные значения характеристик в температурном интервале термического разложения. В качестве таковых могут быть использованы, например, среднеинтегральные значения характеристик при каждом фиксированном давлении  $p$ :

$$\lambda_{\text{ср}} = \frac{1}{T_{\text{max}} - T_0} \int_{T_0}^{T_{\text{max}}} \lambda(T, p) dT; \quad (C\rho)_{\text{ср}} = \frac{1}{T_{\text{max}} - T_0} \int_{T_0}^{T_{\text{max}}} C\rho(T, p) dT, \quad (5)$$

где  $T_{\text{max}}$  — максимальная температура опыта.

Рассчитанные по формулам (5) характеристики  $\lambda_{\text{ср}}$  и  $(C\rho)_{\text{ср}}$  для давлений 0,1 и 7,0 МПа приведены в табл. 3; здесь же даны значения  $a_{\text{ср}}$ , формально рассчитанные по формуле  $a_{\text{ср}} = \lambda_{\text{ср}}/(C\rho)_{\text{ср}}$ . Зависимость среднеинтегральных ТФХ от давления весьма слабая: отношения  $\lambda_{\text{ср}}$  и  $(C\rho)_{\text{ср}}$  при  $p = 7$  МПа к их значениям при  $p = 0,1$  МПа для всех исследованных композиций находятся в пределах от 1,05 до 1,14. Обращает

## Среднеинтегральные ТФХ при давлениях 0,1 и 7 МПа

| Материал | $p$ , МПа | $\lambda_{\text{ср}}$ , Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> | $(C\rho)_{\text{ср}}$ , кДж·м <sup>-3</sup> К <sup>-1</sup> | $a_{\text{ср}}$ , м <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> |
|----------|-----------|---|---|---|
| К-1      | 0,1       | 0,591   | 2236  | $2,64 \cdot 10^{-7}$                              |
|          | 7,0       | 0,659   | 2486  | $2,65 \cdot 10^{-7}$                              |
| К-2      | 0,1       | 0,208   | 2398  | $8,67 \cdot 10^{-8}$                              |
|          | 7,0       | 0,225   | 2585  | $8,70 \cdot 10^{-8}$                              |
| К-3      | 0,1       | 0,214   | 2128  | $1,00 \cdot 10^{-7}$                              |
|          | 7,0       | 0,244   | 2404  | $1,01 \cdot 10^{-7}$                              |
| К-4      | 0,1       | 0,185   | 1614  | $1,15 \cdot 10^{-7}$                              |
|          | 7,0       | 0,199   | 1694  | $1,17 \cdot 10^{-7}$                              |

на себя внимание тот факт, что температуропроводности  $a_{\text{ср}}$  при давлениях, отличающихся в 70 раз, имеют практически одинаковые значения (сохранение четвертой и третьей значащих цифр в табл. 2 и 3 имеет, разумеется, чисто условное значение). Такое совпадение, вероятно, свидетельствует о преобладающем влиянии изменения плотности образцов на характер зависимостей  $\lambda(T, p)$  в температурном интервале разложения материалов.

В заключение отметим, что на формирование температурных полей в разлагающихся теплозащитных материалах значительное влияние могут оказать существенные различия в высокотемпературных ( $T > 973 \dots 1073$  К) ТФХ коксов, образующихся при разных давлениях. Сравнительно низкая прочность коксов, наряду с деформированием и образованием трещин в процессе термостатирования материалов, во многих случаях не позволяет формировать плоские образцы правильной геометрической формы и достаточно большой площади (эти обстоятельства ограничили температурный диапазон измерений ТФХ материалов К-2, К-3, К-4). Возможный путь определения теплофизических свойств коксов — их точное измерение на образцах меньших линейных размеров при сравнительно низких температурах (до  $\sim 673$  К, где хорошо развиты стандартные методы) с последующей экстраполяцией в область высоких температур с помощью подходящих расчетных схем [10]. Для успешного применения расчетных методов необходимо детальное исследование структуры коксовых остатков, образующихся в условиях прогрева материалов, приближенных к условиям их эксплуатации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Орлов Б. В., Мазинг Г. Ю. Термодинамические и баллистические основы проектирования ракетных двигателей на твердом топливе. — М.: Машиностроение, 1968. — 536 с.

2. Коптелов А. А. Установка для термокинетических исследований при давлениях выше атмосферного // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – № 6. – С. 111.
3. Коптелов А. А., Карязов С. В. Влияние давления на процессы термического разложения полимеров // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 389. – № 5. – С. 643.
4. Коптелов А. А. Методы исследования процессов термического разложения полимеров при давлениях до 10 МПа // Конверсия в машиностроении. – 2002. – № 4. – С. 74.
5. Платунов Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. – М.: Энергия, 1973. – 144 с.
6. Шленский О. Ф., Шашков А. Г., Аксенов Л. Н. Теплофизика разлагающихся материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 160 с.
7. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. – М.: Наука, 1981. – 720 с.
8. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В., Шашков А. Г. Терморазрушение материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 288 с.
9. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
10. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.
11. Мамедалиева Г. Г., Абдинов Д. Ш., Алиев Г. М. Об изменении теплопроводности аморфных полимеров при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние // Доклады Академии наук СССР. – 1970. – Т. 190. – № 6. – С. 1393.
12. Коптелов А. А., Карязов С. В. Тепловые эффекты термического разложения резин на основе этилен-пропиленовых, бутадиен-нитрильных и фторсодержащих каучуков // Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. – 2002. – № 3. – С. 62.

Статья поступила в редакцию 20.01.2004

Александр Александрович Коптелов родился в 1945 г. В 1969 г. окончил Московский инженерно-физический институт. Канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник Федерального центра двойных технологий “Союз”. Автор более 70 научных работ в области теплофизики, радиационной физики и химии полимеров.

A.A. Koptelov (b. 1945) graduated from the Moscow Institute for Engineering and Physics in 1969. Ph. D. (Eng.), leading researcher of the Federal Center for Double Technologies “Soyuz”. Author of more than 70 publications in the field of heat physics, radiation physics and chemistry of polymers.