

УДК 678.01:536

Фононний та дифузійний механізми теплопереносу в композиціях на основі лінійних аморфних полімерів

Т. М. Шевчук, Б. Б. Колупаєв, М. А. Бордюк, Б. С. Колупаєв, В. А. Мащенко
(Рівненський державний гуманітарний університет)

АНОТАЦІЯ. Досліджено фононний та дифузійний механізми впливу структурних елементів макромолекул лінійних аморфних полімерів на процеси перенесення теплової енергії. З'ясовано роль ангармонічних ефектів у формуванні та теплопровідності систем. Показано, що між фононними та дифузійними процесами можлива інверсія при $290 \text{ K} < T < T$

АБСТРАКТ. Influence of processes of diffusion of structural elements of macromolecules of linear amorphous polymers is studied on the processes of transference of thermal energy. The mechanisms of cooperation turn out in a macromolecule and above-molecular connections which influence on the temperature coefficient of heat-conducting.

Вступ

Вивчення теплофізичних властивостей гетерогенних полімерних систем потребує розгляду особливостей їх структуроутворення [1-3], що дозволяє встановлювати функціональні залежності між структурою і властивостями композиту [4-6]. Існування флуктуаційних структур в системах на основі аморфних лінійних полімерів вказує на необхідність розгляду фононних та дифузійних процесів при перенесенні в них теплової енергії. Зокрема встановлено, що використання фононного механізму передачі тепла дозволяє отримати співвідношення для прогнозування величини коефіцієнту теплопровідності λ гетерогенних полімерних систем [7-9]:

$$\lambda = C_V \rho \left(\frac{\pi}{12} v_l l + \frac{\gamma_T}{\gamma_L} \frac{v_t d}{8} \right) + \frac{2}{9} \rho C_V \text{скел} \gamma_L l v_l, \quad (1)$$

де C_V — теплоємність; ρ — густина; v_l , v_t — швидкість поширення поздовжніх і поперечних фононів; l — міжструктурна відстань кола головних валентностей; d —

міжмолекулярна відстань; γ_L , γ_T — гратковий і термодинамічний параметри Грюнайзена, $C_{V\text{скел}}$ — теплоємність скелетних коливань.

Однак, залишається нез'ясованим дифузійний механізм теплопровідності та оцінка кількісного співвідношення між tmmmmhlh та дифузійними процесами перенесення енергії в композиціях на основі аморфних полімерів.

Експериментальна частина

Досліджували ПВХ суспензійної полімеризації марки С-65, очищений переосадженням із розчину, що дозволило позбутися низькомолекулярних домішок, залишків ініціатора, емульгаторів і захисних колоїдів. Як наповнювачі ПВХ був використаний дисперсний фосфогіпс (ФГ) [10]. Зразки для експериментальних досліджень готували методом механічного змішування ПВХ із мінеральними наповнювачами та з подальшим висушуванням у сушильній шафі і під вакуумом до сталої маси. Кількість введеного наповнювача контролювали ваговим методом. Композиції готували в Т-р-режимі [11].

Експериментально визначались механічні динамічні характеристики композицій, а саме швидкості поширення поздовжньої (v_l) та поперечної (v_t) ультразвукових хвиль та відповідні коефіцієнти їх затухання (α_l , α_t) [12].

Густина (ρ) полімерних композиційних матеріалів ПКМ вимірювалася ділатометричним методом, в основу якого покладено метод гідростатичного зважування (відносна похибка вимірювань густини $\varepsilon_\rho = 0,03\%$ при $\alpha = 0,95$).

Для широкотемпературних вимірювань теплофізичних величин використали модифікований автоматичний комплекс на базі серійних установок типу "ИТ-С-400"(ГОСТ 8.001-71) та "ИТ-С-400"(ГОСТ 8.001- 80), в основу принципу роботи яких покладено метод монотонного нагріву зразка, дозволив дослідити температурні залежності питомої теплоємності та теплопровідності композицій при контролі температури з точністю $\varepsilon_T = 0,1\%$. Похибка вимірювань C_p не перевищує 1%, λ — 3% при $\alpha = 0,95$ у всьому робочому діапазоні температур.

Результати та їх обговорення

Для аналізу впливу температури на характеристики ПКМ при умові домінування фононного механізму перенесення теплової енергії визначимо зміну температурного коефіцієнту $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$ системи. Виходячи із співвідношення (1), отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda}{\partial T} = & \frac{\partial C_V}{\partial T} \left(\frac{\pi}{12} \rho v_l l + \frac{\gamma_T \rho v_l d}{8 \gamma_L} \right) + \frac{\partial \rho}{\partial T} \left(\frac{\pi}{12} C_V v_l l + \frac{\gamma_T}{8 \gamma_L} + \frac{2}{9} C_{V\text{скел}} \gamma_L l v_l \right) + \quad (2) \\ & + \frac{\partial v_l}{\partial T} \left(\frac{\pi}{12} \rho C_{V\text{скел}} l + \frac{2}{9} \rho C_{V\text{скел}} \gamma_L l \right) + \frac{\partial \gamma_L}{\partial T} \left(\frac{2}{9} C_{V\text{скел}} \rho l v_l - \frac{\gamma_T C_V \rho v_L d}{\gamma^2} \right) + \frac{\partial v_t}{\partial T} \frac{\gamma_T C_V \rho d}{8 \gamma_L^2} + \end{aligned}$$

$$+\frac{\partial\gamma_T}{\partial T}\frac{\rho C_{V\text{скел}}v_l d}{8\gamma L} + \frac{\partial C_{V\text{скел}}}{\partial T}\frac{2}{9}\rho\gamma_L l v_l.$$

Таким чином, величина $\frac{\partial\lambda}{\partial T}$ визначається температурною зміною параметрів, зокрема C_V , $C_{V\text{скел}}$, γ_L , γ_T , ρ , v_l , v_t на основі експериментальних даних [10] та згідно з (2). Основний вклад у зміну температурного коефіцієнта теплопровідності вносять величини $\frac{\partial C_V}{\partial T}$, $\frac{\partial v_l}{\partial T}$ і $\frac{\partial v_t}{\partial T}$ при $T < T_c$, де T_c — температура склування. В області $293\text{ K} < T < T_c$ величина $\frac{\partial C_V}{\partial T} > 0$, $\frac{\partial\gamma_L}{\partial T} > 0$, $\frac{\partial C_V}{\partial T} > 0$, проте температурні зміни $\frac{\partial\rho}{\partial T} < 0$, $\frac{\partial v_l}{\partial T} < 0$, $\frac{\partial v_t}{\partial T} < 0$. Таким чином, результуюча зміна $\frac{\partial\lambda}{\partial T}$ за співвідношеннями (2) складним чином залежить від даних параметрів. Проведемо системний аналіз температурної залежності шуканих величин і в першу чергу λ і C_V . Експериментальне дослідження температурної залежності γ_L , γ_T , ρ , $C_{V\text{скел}}$ показує [11, 12], що при $T < T_c$ величини $\frac{\partial\rho}{\partial T}$, $\frac{\partial\gamma_L}{\partial T}$, $\frac{\partial\gamma_T}{\partial T}$ і $\frac{\partial C_V}{\partial T}$ малі вищих порядків при $v_l = \text{const}$ і $v_t = \text{const}$, а співвідношення (2) набирає вигляду:

$$\frac{\partial\lambda}{\partial T} \approx \frac{\partial C_V}{\partial T} \left(\frac{\pi}{12} \rho v_l l + \frac{\gamma_T \rho v_t d}{8\gamma_L} \right). \quad (3)$$

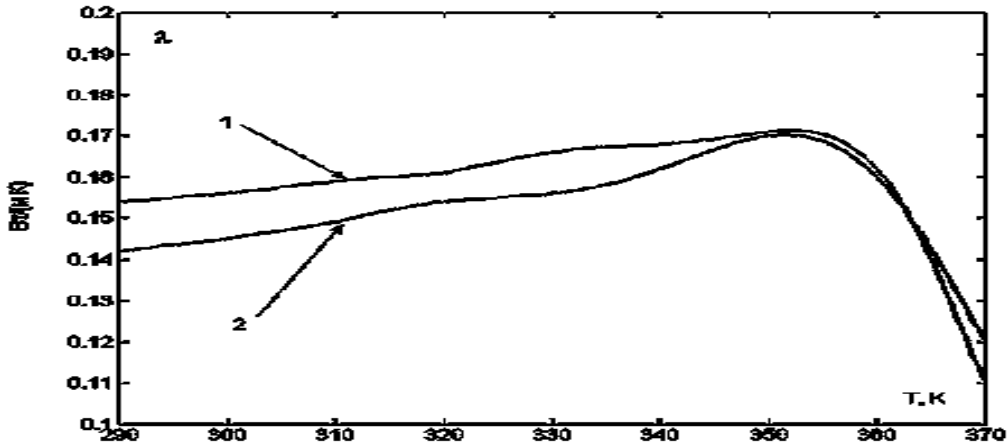


Рис. 1. Температурна залежність λ для систем: 1 – ПВХ; 2 – ПВХ + 3,0 об. % ФГ.

Розглянемо температурну залежність λ для ПВХ і ПВХ + 3,0 об. % ФГ систем. Як видно з рис. 1, температурні залежності λ носять монотонний характер і в області температур $T < T_c$ мають тенденцію до зростання. При $T = T_c$ значення λ досягає максимуму, а наступне збільшення температури приводить до зменшення величини теплопровідності. Порівняння експериментальних і теоретичних (1) значень λ показує, що в температурному інтервалі 290 К – 320 К їх розходження складають 1 ÷ 5 %, а в температурному інтервалі 320 К – 370 К – 5 ÷ 7 %. При цьому встановлено, що при T в області температур $290\text{ K} \leq T \leq 320\text{ K}$ в перенесенні тепла домінує фонний механізм. Характерно, що в діапазоні температур $T_\beta \leq T \leq T_\alpha$, де (T_α , T_β

– відповідно температури α та β переходу ПВХ) вклад міжмолекулярних взаємодій (поперечних фононів) у теплопровідність системи зменшується за рахунок посилення ангармонізму коливань структурних елементів макромолекул, а скелетних коливань ділянок макромолекул розмірами порядку $\gamma_L l$ – зростає.

У кількісних співвідношеннях відповідні величини залежності $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$ при $290 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ складають $0,0004 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$, а для температурної області $320 \text{ K} - 350 \text{ K}$ – $0,0005 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$. В області температур $T > T_\alpha$ зміна величини $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$ становить $(-0,001) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$. Відповідні значення для системи ПВХ + 3,0 об. % ФГ – $0,0002 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$; $0,0003 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ і $(-0,0009) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$. Проведені розрахунки $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$ на основі співвідношення (2) дають наступні значення для ПВХ: $3,45 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}/(\text{м}^2)$; $4,63 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ і $(-6,97 \cdot 10^{-6}) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$. Відповідно для системи ПВХ + 3,0 об. % ФГ отримаємо $3,48 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}/(\text{м}^2)$; $4,92 \cdot 10^{-6}$ і $(-6,91 \cdot 10^{-6}) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$.

Таким чином, у першому наближенні розрахунок величини $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$ доцільно проводити згідно із співвідношенням:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} \approx \frac{\partial \gamma_L}{\partial T} \left(\frac{2}{9} C_V \rho l v_l - \frac{\gamma_T C_V \rho v_L d}{\gamma^2} \right) + \frac{\partial \gamma_T}{\partial T} \frac{\rho C_V v_l d}{8 \gamma L}, \quad (4)$$

Тоді з умови, що $\frac{\partial \gamma_L}{\partial T} > 0$, а $< \frac{\partial \gamma_T}{\partial T} < 0$ у випадку вихідного ПВХ для розглянутих температурних областей отримаємо: $0,00038 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$; $0,00031 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ і $(-0,00082) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$, а для системи ПВХ + 3,0 об. % ФГ: $0,00024 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$; $0,00028 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ і $(-0,0011) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$.

Таким чином експериментальні значення $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$ добре узгоджуються із розрахунками, виконаними згідно із співвідношенням (4).

Однак при $T > T_\alpha$ вклад фононної складової у величину λ нелінійно зменшується. При подальшому зростанні T величина C_v прагне до сталого значення, тобто мало залежить від температури. Відповідно залежність $\lambda = f(T)$ визначається в основному температурними змінами довжини вільного пробігу фононів. Враховуючи, що в цій області температур число фононів значне і зміна ця лінійна з T , ймовірність виникнення дифузійних процесів зростає, як і число структурних дефектів у системі [9]. При $T_\alpha < T < T_n$ крім локальної починає інтенсивно реалізуватись і сегментальна рухливість структурних елементів, яка зростає за рахунок вакансійних та домішкових кластерів [1].

Якщо прийняти закон зміни концентрації вакансій від температури у вигляді [1]:

$$n = N \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (5)$$

де E — енергія утворення вакансій; N – кількість структурних елементів, тоді при $T = T_\alpha$ і $E = 3 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, величина n/N становить $\sim 10^{-5}$. Це вказує на те, що вакансії практично не взаємодіють між собою, перебуваючи на значних відстанях

одна від одної. Відповідно це дозволяє розрахувати величину коефіцієнта дифузії структурних елементів, як дисипативних структур, згідно із співвідношення:

$$D = \frac{l^2}{6\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (6)$$

де τ_0 — час осілого життя структурного елементу (або вакансії); l — довжина вільного пробігу; E_D — енергія дифузійного елементу. Для розглянутих ПВХ-систем при $T_\alpha < T < T_n$ [7], $E_m \sim 10^{-20}$ Дж; $\tau_0 \sim 10^{-10}$ с; $l \sim 10^{-10}$ м відповідні значення D лежать в межах $(4,83 - 4,26) \cdot 10^{-15}$ м²с⁻¹.

Значення коефіцієнта дифузії дають можливість визначити дифузійну складову теплопровідності полімерних систем, як:

$$\lambda = \frac{1}{2} C_V \rho D, \quad (7)$$

Проведені розрахунки згідно із співвідношенням (7) показують, що для вихідного ПВХ $\lambda_{\text{дифуз}} = 8,39 \cdot 10^{-9}$ Вт/(м), для ПВХ + 3об.% ФГ - $\lambda_{\text{дифуз}} = 7,23 \cdot 10^{-9}$ Вт/(м).

Таким чином, в ГПС на основі аморфних полімерів домінуючий вплив на величину коефіцієнта теплопровідності мають фононний механізм кінетики процесу. Відповідно для них величину λ доцільно розраховувати згідно із співвідношенням (7), а дифузійну складову — згідно з (7).

У найбільш загальному випадку теплопровідність систем на основі аморфних полімерів дорівнює:

$$\lambda = C_V \rho \left(\frac{\pi}{12} v_l + \frac{\gamma_T v_l d}{\gamma_L 8} \right) + \frac{2}{9} C_V \gamma_L l v_t + \frac{1}{2} C_V \rho D, \quad (8)$$

Висновки

Встановлена роль фононного механізму та дифузії у перенесенні теплової енергії в полімерних системах на основі лінійних аморфних полімерів. Показано, що при $T < T_\alpha$ основним є фононний механізм перенесення теплової енергії, ангармонічні ефекти призводять до зміни спектра фононів. Дифузійний механізм теплопровідності в склоподібному стані систем не впливає суттєво на величину теплопровідності, однак, при $T \geq T_\alpha$ його роль у кінетиці процесу зростає.

Література

- [1] *Френкель С.Я.* Молекулярная кибернетика / Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С. – Львов: Свит, 1990. – 168 с.
- [2] *Неелов И.М.* Математическое моделирование конформационных свойств и динамики ориентированных полимерных цепей/ И.М. Неелов, J.H.R. Clarke, A.A. Даринский [и др.]// Высокомолекулярные соединения. – 1997. – Т. 39 (А), № 3. – С. 483 - 492.

- [3] *Готлиб Ю.Я.* Релаксационный спектр динамической модели дентримерной макромолекулы, состоящей из свободносочлененных жестких звеньев / Ю.Я. Липатов, А.И. Неелов // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45 (А), № 10. – С. 1668 - 1683.
- [4] *Гросберг А.Ю.* Неупорядоченные полимеры / А.Ю. Гросберг // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 176, № 2. – С. 129 - 166.
- [5] *Нечаев С.К.* Проблемы вероятностной топологии: статистика узлов и некоммутативных случайных блужданий / С.К. Нечаев // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 4. – С.369 - 405.
- [6] *Даринский А.А.* Броуновская динамика цепи полиэлектролита в продольном потоке / А.А. Даринский, М.Г. Сафьянникова // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – Т. 38 (А), №2. – С. 263 - 245.
- [7] *Колупаев Б.С.* Исследование переноса тепловой энергии в наполненном поливинилхлориде / Б.С. Колупаев, Н.А. Бордюк, Ю.С. Липатов // Композиционные полимерные материалы. – 1983. - № 19. – С. 3 - 7.
- [8] *Бордюк Н.А.* Влияние структурного ангармонизма на процессы переноса тепловой энергии в наполненных линейных гибкоцепных полимерах / Н.А. Бордюк, Т.Н. Шевчук, Б.С. Колупаев // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2005. – Вип. 11. – С.3 - 7.
- [9] *Шевчук Т., Бордюк М.* Вплив ангармонізму коливань структурних елементів макромолекул на теплопровідність наповненого полівінілхлориду / Тетяна Шевчук, Микола Бордюк // Вісник Львівського університету. Серія Фізична. – 2008. – Вип. 41. – С. 198 - 210.
- [10] *Бордюк Н.А.* Теплофизические свойства ПВХ, наполненного фосфогипсом и его модифицированными формами / Н.А. Бордюк, О.М. Волошин, Ю.С. Бестюк [и др.] // Пластические массы. – 1990. - № 8. – С.86 - 88.
- [11] *Бордюк Н.А.* Влияние давления прессования на вязкоупругие и механические свойства наполненного поливинилхлорида / Н.А. Бордюк, Б.С. Колупаев, О.М. Волошин // Физика и техника высоких давлений. – 1995. - № 3. – С. 49 - 58.
- [12] *Бордюк Н.А.* Теплофизические свойства модифицированного поливинилхлорида / Н.А. Бордюк, О.М. Волошин, Б.П. Демьянюк [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – Т. 32 (А), № 6. – С. 1232 - 1237.
- [13] *Козлов Г.В.* Кластерная модель аморфного состояния полимеров / Г.В. Козлов, В.Ц. Новиков // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, № 7. – С. 717 - 764.
- [14] *Иванищук С.Н.* Исследование термодинамической совместимости системы поливинилхлорид-поливинилбутираль / С.Н. Иванищук, Н.А. Бордюк, Ю.С. Липатов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – Т.32 (А), №3. – С. 497 - 500.