

УДК 541.64:536.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ
В НАПОЛНЕННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ
И ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕ**

Колупаев Б.С., Бордюк Н.А.

Изложены результаты исследования коэффициента теплопроводности межфазного слоя (λ_{MFC}) гетерогенных систем на основе линейных гибкоцепных полимеров винилового ряда. На примере поливинилхлорида и поливинилбутираля, содержащих в качестве наполнителя высокодисперсные порошки W и Cu в широкой области их содержания, показано, что в формировании теплопроводности композиций существенная роль принадлежит МФС, λ которого можно направленно регулировать.

В последние годы накоплен определенный материал о влиянии дисперсных наполнителей на теплофизические свойства полимеров, хотя, как справедливо отмечают авторы ряда монографий [1, 2], расчеты этих свойств, основанные только на знании молекулярной и надмолекулярной структуры полимерных систем, пока неосуществимы. Подавляющее большинство теоретических или полуэмпирических выражений для объяснения теплопроводности полимеров основано на схеме Дебая, которая имеет ряд недостатков [3]. Определение коэффициента теплопроводности λ гетерогенных композиций еще более усложняется при исследовании металлонаполненных систем с полярными свойствами компонентов [4]. Для расчета λ композиций будем использовать принцип обобщенной проводимости [5], учитывая, что характерной особенностью структуры таких систем является непрерывность связующей компоненты в любом направлении и дискретное расположение частиц наполнителя. Поскольку эффективные коэффициенты обобщенной проводимости систем с упорядоченной или хаотической пространственной коагуляционной структурой наполнителя равны друг другу, если эти структуры адекватны, а свойства компонент и их объемные концентрации одинаковы, с помощью моделирования структуры гетерогенной полимерной системы оценим и проанализируем зависимость λ различных систем от типа и концентрации металлического высокодисперсного наполнителя.

Исследовали линейные гибкоцепные полимеры винилового ряда: ПВХ сuspензионной полимеризации марки С-65 (молекулярная масса ПВХ, переосажденного метанолом из раствора в циклогексаноне, составляла $1,4 \cdot 10^6$); поливинилбутираль (ПВБ) марки ПШ (ГОСТ 9439-73). Наполнителями служили высокодисперсные металлические порошки вольфрама, меди, дисперсностью 7–10 мкм. Первоначально высокодисперсные металлические наполнители, предварительно обезжиренные CCl_4 и высушенные в вакууме при 393 К, вводили в исследуемый полимер путем их механического смешения. При этом методом горячего прессования получены образцы с практически равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице [6]. Исследование зависимости $\lambda = f(\phi_n, \%)$ проводили на установке, описанной в работе [7].

Исследуем гетерогенные системы на основе ПВХ и ПВБ как структуру с вкраплениями (замкнутыми включениями) шаровой формы и опреде-

лим λ полимерной композиции, состоящей из непрерывной полимерной компоненты, в которой распределены частицы наполнителя. Рассмотрение пространственных коагуляционных структур композиций является важным в двух случаях: содержание наполнителя в системе равно (или больше) критическому; содержание наполнителя менее критического.

Первоначально, используя условия адекватности, рассмотрим пространственную элементарную ячейку систем в виде кубов с общим центром и параллельными гранями при критическом содержании наполнителя в композиции, когда все полимерное связующее переходит в состояние межфазного слоя (МФС) [1, 8]. При этом криволинейный характер линий тока заменим прямолинейным, что упрощает математическое описание теплопереноса в исследуемых системах. Для рассмотрения линейности

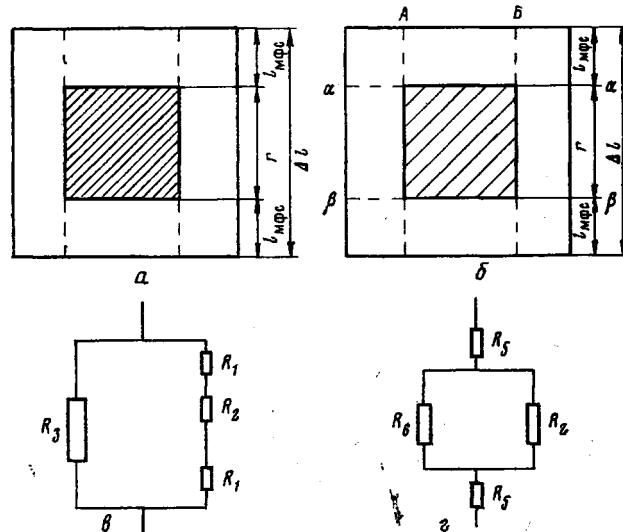


Рис. 1. К расчету проводимости элементарной ячейки типа полимер – наполнитель: *а* – дробление адиабатическими плоскостями; *б* – дробление изотермическими плоскостями; *в*, *г* – соединение тепловых сопротивлений частей ячейки при дроблении адиабатами и изотермами

потока в элементарной ячейке проводим дробление ее системой вспомогательных изотермических и адиабатических поверхностей, определенным образом ориентированных относительно общего направления теплового потока. На рис. 1*a*, *b* показано дробление ячейки адиабатическими и изотермическими плоскостями. Рассматривая стенки плоскими в случае адиабатического дробления, тепловые сопротивления R_1 , R_2 , R_3 (см. рис. 1, *в*) отдельных частей ячейки найдем как

$$\begin{aligned} R_1 &= l_{\text{МФС}} / r^2 \lambda_{\text{МФС}}; \quad R_2 = 1 / r \lambda_2; \\ R_3 &= \Delta l / [(\Delta l)^2 - r^2] \lambda_{\text{МФС}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\Delta l = r + 2l_{\text{МФС}}$; r ; $l_{\text{МФС}}$ – длина пути теплового потока в различных частях ячейки при критическом содержании наполнителя в системе. С помощью схемы соединения этих сопротивлений (рис. 1, *в*) вычисляем общее сопротивление R всей ячейки

$$R = \frac{R_3(2R_1 + R_2)}{2R_1 + R_2 + R_3} = \frac{1}{\Delta l \lambda_{\text{eff}}}, \quad (2)$$

где λ_{eff} – эффективный коэффициент теплопроводности всей ячейки. Подставляя формулу (1) в (2), получим аналитическое выражение для эффективной теплопроводности структуры с замкнутыми включениями

сферической формы

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_{\text{МФС}} \left[\frac{(\Delta l)^2 - r^2}{(\Delta l)^2} + \frac{r^2}{(2l_{\text{МФС}} + kr) \Delta l} \right], \quad (3)$$

где $k = \lambda_{\text{МФС}} / \lambda_2$; а λ_2 – соответственно коэффициент теплопроводности МФС и наполнителя; $r = R_0 \sqrt{\frac{4}{3} \pi}$; R_0 – радиус частицы наполнителя. В случае дробления элементарной ячейки изотермическими плоскостями, как это следует из рис. 1, б, структуру тепловых сопротивлений определим как

$$R_2 = 1/r\lambda_2; \quad R_5 = l_{\text{МФС}} / (\Delta l)^2 \lambda_{\text{МФС}}; \\ R_6 = r / [(\Delta l)^2 - r^2] \lambda_{\text{МФС}} \quad (4)$$

Из рис. 1, г следует, что

$$R = 2R_5 + \frac{R_6 R_2}{R_6 + R_2} \quad (5)$$

Пользуясь формулами (4) и (5), находим, что эффективный коэффициент теплопроводности при выбранном способе дробления элементарной ячейки равен

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_{\text{МФС}} \left\{ \left(\frac{r}{(\Delta l)^2 - r^2} + \frac{k}{r} \right) / \left[\frac{2l_{\text{МФС}}}{\Delta l} \left(\frac{r}{(\Delta l)^2 - r^2} + \frac{k}{r} \right) + \frac{k \Delta l}{(\Delta l)^2 - r^2} \right] \right\} \quad (6)$$

В приведенных уравнениях (3) и (6) фигурирует эффективная толщина МФС $l_{\text{МФС}}$, которая является одной из количественных мер взаимодействия полимера с наполнителем. Рассмотрим метод ее определения. В металлонаполненных системах дисперсная частица наполнителя окружена МФС (наличие межфазного слоя наполнителя за счет перераспределения электронной плотности на поверхности металлического ингредиента под действием полимерной матрицы не учитываем), представляющим собой полимерную матрицу в виде третьей фазы.

В области содержания наполнителя менее критического ($\phi_n < \phi_{kp}$) высокодисперсный металл не находится в узлах регулярной структуры, а занимает случайные положения в пространстве, ограниченные некоторыми условиями со стороны внутреннего поля полимерной матрицы. Беспорядок расположения частиц металлического наполнителя в этом случае трудно определить математически, как это можно сделать в регулярной решетке. Однако при $\phi_n < \phi_{kp}$ металлонаполненную систему можно, как и ранее [1], моделировать в виде совокупности частиц наполнителя, разделенных полимерной прослойкой l_n , на которых адсорбирован МФС толщины $l_{\text{МФС}}$. Таким образом, $L = l_n + 2l_{\text{МФС}}$, где L – расстояние между i и $(i+1)$ частицей наполнителя.

По мере увеличения содержания высокодисперсного наполнителя в системе все большее количество полимерной матрицы переходит в состояние МФС. Из уравнения адсорбционной изотермы [3] следует, что масса МФС m_i в расчете на полимер равна

$$m_i = M(1 - e^{-\alpha N}), \quad (7)$$

где α – коэффициент пропорциональности; N – число частиц наполнителя; M – масса полимерной матрицы. Рассмотрим МФС как шаровой слой эффективной толщины $l_{\text{МФС}}$ вокруг частиц наполнителя. Тогда эффективный объем МФС полимерной системы, содержащей N частиц наполнителя, составит величину

$$V_i = N \left(4\pi R_0^2 l_{\text{МФС}} + 4\pi R_0 l_{\text{МФС}}^2 + \frac{4}{3} \pi l_{\text{МФС}}^3 \right)$$

Результаты оценки эффективного коэффициента теплопроводности межфазных слоев систем ПВХ и ПВБ

Композиция	$\Phi_{\text{н}}$, об. %	$\lambda_{\text{МФС}}$, Вт/м·К	$\lambda_{\text{эф}}$, Вт/м·К	Композиция	$\Phi_{\text{н}}$, об. %	$\lambda_{\text{МФС}}$, Вт/м·К	$\lambda_{\text{эф}}$, Вт/м·К
ПВХ+W	0,07	0,20	0,18	ПВБ+Cu	0,12	0,49	0,26
	0,22	0,21	0,23		0,38	0,58	0,29
	0,37	0,22	0,24		0,64	0,76	0,32
	0,77	0,23	0,27		1,40	0,94	0,37
	2,90	0,29	0,34		5,00	0,65	0,47
	6,60	0,30	0,39		11,00	0,54	0,52
	9,50	0,36	0,42		16,60	0,48	0,57
	14,10	0,39	0,45		22,30	0,51	0,61
	21,90	0,40	0,47		33,10	0,54	0,64
	38,70	0,43	0,50		50,30	0,64	0,70
	50,10	0,48	0,55		60,10	0,78	0,81
	60,30	0,55	0,62				
	70,00	0,65	0,70		0,06	0,14	0,22
					0,18	0,19	0,25
ПВХ+Cu	0,15	0,21	0,22	ПВБ+W	0,30	0,32	0,28
	0,47	0,22	0,23		0,63	0,79	0,33
	0,80	0,24	0,25		2,40	0,86	0,43
	1,70	0,28	0,31		5,40	0,82	0,48
	6,10	0,36	0,40		7,90	0,50	0,52
	13,00	0,40	0,44		11,80	0,41	0,55
	18,50	0,43	0,47		18,60	0,44	0,58
	26,10	0,50	0,52		34,00	0,46	0,61
	49,60	0,67	0,70		50,00	0,52	0,70
	60,00	0,75	0,80		60,90	0,57	0,76
	65,90	0,80	0,85		70,00	0,65	0,87

Из уравнения (7) имеем

$$l_{\text{МФС}} = R_0 \left[\sqrt[3]{(1 + \rho_{\text{n}}/\rho_{\text{п}}) \Phi_{\text{n}}} - 1 \right], \quad (8)$$

где ρ_{n} , $\rho_{\text{п}}$ — плотность наполнителя и МФС соответственно. α , как меру активности наполнителя, определяем на основании «скачка» теплоемкости для наполненного ΔC_a и ненаполненного ΔC образцов [8] из условия, что $\alpha = (1/N) \ln (\Delta C / \Delta C_a)$. При $\Phi_{\text{n}} \geq \Phi_{\text{кр}}$ трехкомпонентная гетерогенная система вырождается в двухкомпонентную типа наполнитель — МФС. С выполнением условия $\Phi_{\text{n}} = \Phi_{\text{кр}}$ наблюдается пространственное упорядочение системы, поскольку $L = 2l_{\text{МФС}}$; $l_{\text{n}} = 0$. В предположении, что частицы наполнителя при $\Phi_{\text{n}} = \Phi_{\text{кр}}$ равномерно диспергированы в объеме полимера, получаем

$$l_{\text{МФС}} = R_0 \left[\left(\frac{\rho_{\text{n}}/\rho_{\text{п}} + \Phi_{\text{кр}}}{1,91\Phi_{\text{кр}}} \right)^{1/3} - 1 \right], \quad (9)$$

где ρ_{n} , $\rho_{\text{п}}$ — плотность наполнителя и полимерной частицы соответственно.

Величину $\Phi_{\text{кр}}$ находим из экспериментальных данных по величине инкремента теплоемкости, который позволяет определить долю макромолекул, «связанных» наполнителем [8]. Критическому содержанию наполнителя соответствует его концентрация, при которой ($v = 1 - \Delta C_a / \Delta C$) вся полимерная матрица переходит в «связанное» с наполнителем состояние, т. е. $v = 1$ ($\Delta C_a / \Delta C = 0$). Для исследованных систем $\Phi_{\text{кр}}$ соответственно составляет: ПВХ+W—70 об.%; ПВХ+Cu—65 об.%; ПВБ+W—70 об.%; ПВБ+Cu—60 об.%.

С целью максимального приближения к истинным значениям коэффициента эффективной теплопроводности МФС использовали среднее арифметическое значение результатов адиабатического (3) и изотермического (6) дробления элементарной ячейки. При этом $l_{\text{МФС}}$ при $\Phi_{\text{n}} = \Phi_{\text{кр}}$ определяем по уравнению (9).

Как следует из данных, представленных в таблице, эффективные коэффициенты теплопроводности МФС систем ПВХ и ПВБ при критическом

содержании наполнителя зависят от типа ингредиентов и их физико-химических характеристик.

Характерно, что для всех систем $\lambda_{\text{МФС}}$ больше λ исходного полимера. При анализе значений λ системы и МФС в зависимости от типа наполнителя и полимерной матрицы видно, что величину общей теплопроводности композиции определяет теплопроводность МФС, которую можно направленно регулировать низкомолекулярной добавкой.

В наиболее общем случае гетерогенную полимерную систему необходимо рассматривать как трехкомпонентную, типа полимер – МФС – наполнитель [1]. Используя физико-химические аспекты механизма взаимодействия полимера с наполнителем, предложенные в работах [1, 8], и рассматривая частицы дисперсного наполнителя как центры образования межфазных слоев полимера, а также используя принцип суперпозиции теплового потока, определим $\lambda_{\text{МФС}}$ в области, меньшей критического содержания ингредиентов. Сначала рассмотрим (как и ранее) систему наполнитель – межфазный слой, где в случае адиабатического разбиения ячейки λ композиции МФС – наполнитель ($\lambda_{\text{МФС-н}}$) определим по формуле (3).

Рассмотрим двухкомпонентную систему типа полимер – (межфазный слой – наполнитель (рис. 2)). Используя формулу (3) и принимая во внимание, что $l_{\text{МФС}} = 1/2(\Delta l - l)$, получаем

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{п}} \left[\frac{(\Delta l)^2 - l^2}{(\Delta l)^2} + \frac{l^2}{\left(2 \frac{\Delta l - l}{2} + nl \right) \Delta l} \right],$$

где $n = \lambda_{\text{п}} / \lambda_{\text{МФС-н}}$;

$$\lambda_{\text{МФС-н}} = \lambda_{\text{МФС}} \left[\frac{l^2 - r^2}{l^2} + \frac{r^2}{(2l_{\text{МФС}} + kr)l} \right]; \quad k = \lambda_{\text{МФС}} / \lambda_2$$

Теперь проведем изотермическое дробление элементарной ячейки. Сначала (как и ранее) будем рассматривать двухкомпонентную систему типа наполнитель – межфазный слой, а потом полимер – (межфазный слой – наполнитель). При расчетах используем формулу (6) для двухкомпонентной системы

$$\lambda_{\text{МФС-н}} = \lambda_{\text{МФС}} \left[\frac{r}{l^2 - r^2} + \frac{k}{r} \right] / \left[\frac{2l_{\text{МФС}}}{l} \left(\frac{r}{l^2 - r^2} + \frac{k}{r} \right) + \frac{kl}{l^2 - r^2} \right], \quad (10)$$

где $k = \lambda_{\text{МФС}} / \lambda_2$.

Тогда

$$\lambda = \lambda_{\text{п}} \left(\frac{l}{(\Delta l)^2 - l^2} + \frac{m}{l} \right) / \left[\frac{\Delta l - l}{\Delta l} \left(\frac{l}{(\Delta l)^2 - l^2} + \frac{m}{l} \right) + \frac{ml}{(\Delta l)^2 - l^2} \right], \quad (11)$$

где $m = \lambda_{\text{п}} / \lambda_{\text{МФС-н}}$.

Для расчета эффективного коэффициента теплопроводности МФС будем использовать среднее значение, выражаемое формулами (10) и (11). При $\Phi_{\text{п}} < \Phi_{\text{кр}}$ значение $l_{\text{МФС}}$ определяем согласно уравнению (8).

Полученные результаты по определению эффективного коэффициента теплопроводности межфазных слоев систем ПВБ и ПВХ представлены в таблице, из которой следует, что с повышением концентрации наполнителя в композиции наблюдается изменение $\lambda_{\text{МФС}}$. Так, для систем ПВХ по

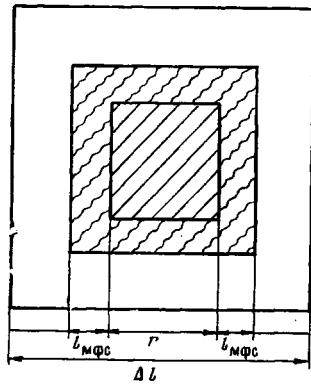


Рис. 2. Расчет проводимости элементарной ячейки типа полимер – МФС – наполнитель

мере увеличения содержания W или Cu в композиции $\lambda_{\text{МФС}}$ возрастает во всем диапазоне концентрации наполнителя. При этом $\lambda_{\text{МФС}}$ остается больше λ исходного ПВХ. Кроме того, $\lambda_{\text{МФС}}$ близок к λ системы ПВХ. В случае композиций ПВБ при содержании наполнителя менее критического имеет место экстремальное значение $\lambda_{\text{МФС}}$ в зависимости от содержания наполнителя. Наиболее существенные изменения $\lambda_{\text{МФС}}$ наблюдаются при содержании W или Cu до 3–4 об. %. Именно для этой области содержания низкомолекулярной добавки отмечается наиболее интенсивное изменение ряда других свойств композиции [6, 9]. При дальнейшем увеличении содержания W и Cu в системе $\lambda_{\text{МФС}}$ после достижения экстремального значения имеет тенденцию к уменьшению вплоть до области 15–20 об. % содержания наполнителя. Последующее увеличение содержания высокодисперсного W или Cu снова приводит к увеличению $\lambda_{\text{МФС}}$. Наблюдаемую зависимость $\lambda_{\text{МФС}}$ от содержания наполнителя в системе можно объяснить конкурирующим эффектом, связанным с упрочняющим и разрыхляющим действием поверхности на полимерную матрицу [1, 8]. Различия в величине $\lambda_{\text{МФС}}$ систем ПВХ или ПВБ, содержащих в качестве наполнителя частицы W и Cu, связаны с различной величиной удельной плотности ионов n на поликристаллических поверхностях. С учетом того, что эта величина для W и Cu соответственно составляет ($n \cdot 10^{14}$) 5,174 и 15,010 см⁻², на основании ион-дипольного, дисперсионного и химического взаимодействия поверхностных ионов наполнителя, например, с системой диполей ПВБ, исходя из принципа суперпозиции, суммарная теоретическая прочность связи на границе раздела фаз полимер – наполнитель равна 495 и 1405 мН/м² [7]. Следовательно, чем более активен наполнитель по отношению к ПВХ или ПВБ, тем более интенсивно в области небольших (до 3–4 об. %) его содержаний проявляется роль МФС в формировании теплофизических свойств композиций.

Таким образом, изложенные выше результаты свидетельствуют о том, что в формировании теплопроводности систем ПВХ и ПВБ с металлическими наполнителями существенная роль принадлежит межфазному слою, свойства которого можно направленно регулировать.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, 304 с.
- Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, 216 с.
- Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 233.
- Sakurada I., Nakashira Y., Ito T. Conduction of Heat in Solids.— J. Polymer Sci., A-2, 1970, v. 57, № 2, p. 555.
- Дульинев Г. И., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974, 264 с.
- Колупаев Б. С., Демьянюк Б. П., Кит В. Я. Исследование влияния межфазного слоя на теплопроводность наполненного поливинилхлорида.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 90.
- Колупаев Б. С. Физикохимия полимеров / Под ред. и с доп. Френкеля С. Я. Львов: Вища школа, 1978, 159 с.
- Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972, 195 с.
- Колупаев Б. С. Исследование некоторых свойств межфазного слоя в наполненном поливинилхлориде.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 223.

Ровенский педагогический
институт

Поступила в редакцию
8.IV.1980

STUDY OF HEAT CONDUCTION OF INTERFACE IN FILLED POLYVINYL CHLORIDE AND POLYVINYL BUTYRAL

Kolupaev B. S., Bordyuk N. A.

Summary

The results of the study of thermal conductivity of interface (λ_{IF}) of heterogeneous systems on the basis of linear flexible vinylic polymers are discussed. For PVC and PVB containing the highdisperse W and Cu powder as a filler in the wide range of their content the essential role of interface in heat conduction formation is shown, as λ_{IF} can be regulated.