

УДК 541.64:536.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ
В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ И КОМПОЗИЦИЯХ НА ИХ ОСНОВЕ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕЛА**

Колупаев Б. С., Липатов Ю. С.

Изучено изменение кинетических элементов структуры линейных полимеров и композиций на их основе под действием температурного поля. Определена роль граничных слоев в энергообменных процессах. Указаны пути направленного регулирования теплофизических свойств систем.

Построение адекватной математической модели энергообменных процессов в полимерах и полимерных композициях, учитывающей их молекулярную и надмолекулярную структуру, имеет не только теоретическое, но и важное практическое значение [1]. Изучение природы переноса тепловой энергии у наиболее типичных «выразителей» полимерного состояния — линейных гибкоцепных полимерах и их системах показало [2, 3], что теплоперенос в них обусловлен передачей энергии по цепи главных валентностей макромолекул, обменом энергии между атомами или группами атомов боковых ответвлений, а также между соседними макромолекулами в направлении уменьшения температуры. Это свидетельствует о том, что основными в структуре полимерного состояния вещества являются размеры и периодическое (или псевдопериодическое) строение молекул, и перенос энергии может осуществляться носителями различного вида. Исходя из этого рассмотрим кинетический элемент структуры системы как источник носителя энергии. При этом в системе координат, связанной с таким элементом сферической формы, носители распространяются во всех направлениях с равной вероятностью. Будем считать, что испускаемые элементами структуры носители энергии поглощаются при попадании на другие частицы вещества. Тогда энергетическое состояние некоторой i -й частицы тела без внутренних источников тепла можно описать исходя из закона сохранения энергии соотношением вида [4]

$$\frac{\partial E_i}{\partial t} = \sum_{\beta=1}^N \sigma_{i\beta} a_{i\beta} - A_i, \quad (1)$$

где E_i — энергия i -й частицы в собственной системе координат относительно нулевого уровня; $\sigma_{i\beta}$ — эффективное сечение поглощения i -й частицы по отношению к носителям, испускаемым частицей с порядковым номером β ; $a_{i\beta}$ — удельный поток энергии носителей, испускаемых β -й частицей системы, который падает на i -ю частицу в момент времени t ; N — число частиц тела, испускающих носители, которые достигают i -й частицы; A_i — энергия, которую i -я частица теряет за единицу времени вследствие испускания носителей тепла.

Поскольку рассматриваемая модель перемещения и взаимодействия носителей касается всего тела, соотношение (1) справедливо для любой частицы компоненты композиции. Для решения уравнения (1) найдем еще дополнительные два соотношения, связывающие функции A_i , $a_{i\beta}$ и E_i . Предполагая, что носители между структурными элементами системы движутся равномерно и прямолинейно со скоростью $v=\text{const}$ и что для

линейных полимеров и композиций на их основе справедлив спектральный закон испускания энергии частицами тела, для установления указанных соотношений используем подход, предложенный в работах [3, 4].

Тогда уравнение баланса тепла (1) для структурного элемента полимерной системы можно записать в виде интегродифференциального уравнения

$$\frac{\partial E_i(r, t)}{\partial t} = \sigma \int_v n \varepsilon \bar{E} \left(r + r_0, t - \frac{r_0}{v} \right) G dv - \varepsilon E_i(r, t) \quad (2)$$

Если теперь перейти к системе уравнений (2) для n структурных элементов, расположенных вблизи точки с радиус-вектором r , а затем пропорционально суммировать эти уравнения, тогда получим

$$\frac{\partial U(r, t)}{\partial t} = \varepsilon n \delta \int_v \left[U \left(r + r_0, t - \frac{r_0}{v} \right) - U(r, t) \right] G dv,$$

где

$$U(r, t) = \sum_{i=1}^n E_i(r, t) = n \bar{E}(r, t), \quad \int_v n G \sigma dv = 1 \quad (3)$$

$$\bar{E}(r, t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_i(r, t), \quad A_i = \varepsilon E_i(r, t)$$

Учитывая, что функция G для твердых и жидких тел в силу высокой плотности структурных элементов весьма быстро убывает при возрастании расстояния r_0 [5], интегрирование по объему тела v может быть заменено интегрированием в неограниченной области. В соответствии с этим принимая во внимание, что средняя энергия e_{ik} , приходящаяся на одну степень свободы структурного элемента тела, может быть представлена в виде

$$e_{ik} = \int_0^T C_{ik} dT, \quad (4)$$

где C_{ik} — теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы частицы сорта k , ответственной за поглощение и испускание носителей i -го вида и изотропность тела, соотношение (3) можно представить в виде [5]

$$C_{v0} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (\lambda \nabla T) - \frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla \left(\frac{\lambda_1}{v} \nabla T \right) \right] - \frac{\lambda_2}{v} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5)$$

Искомая величина коэффициента теплопроводности линейного полимера и композиции на его основе в расчете на полимер λ , определяемая соотношением (5), может быть вычислена, если известны зависимости ε_{ik} , σ_{ik} , n_{ik} , G_i в функции от вида носителей i и сорта частиц k , а C_{ik} , кроме того, еще и от температуры, т. е.

$$\lambda_1 = f(\varepsilon, \sigma, n, G), \quad \lambda_2 = \varphi(\varepsilon, \sigma, n, G)$$

С учетом изотропности исследуемых тел выражение для коэффициента теплопроводности линейных полимеров и(или) полимерной составляющей композиции на их основе можно записать следующим образом:

$$\lambda = \frac{4}{3\pi} v \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^K \frac{C_{ik} \rho_{ik}}{n_{ik} \mu_i^2 r_i^2}, \quad (6)$$

где v — средняя скорость распространения носителей, равная скорости звука в системе; $\rho_{ik} = \frac{n_{ik}}{N} \rho$; N — общее число частиц в единице объема тела, осуществляющих перенос энергии; ρ — плотность; μ_i — коэффициент перекрытия, величина которого зависит от химического строения и струк-

туры полимера; r_i — межмолекулярный радиус рассматриваемого атома.

В основу расчета коэффициента перекрытия были положены представления, изложенные в работе [6], согласно которым объем атома описывается сферой с межмолекулярным радиусом R . Если данный атом химически связан с другими атомами, эти соседние атомы отсекают от него часть сферы (шаровой сегмент), поскольку сумма межмолекулярных радиусов двухвалентно-связанных атомов всегда больше, чем длина связи d_i . Тогда μ определим как

$$\mu = \frac{S_\alpha + S_\beta - \Delta S}{S_\alpha + S_\beta} = 1 - \frac{\Delta S}{S_\alpha + S_\beta}, \quad (7)$$

где $S_\alpha = 4\pi R_\alpha^2$; $S_\beta = 4\pi R_\beta^2$; $\Delta S = 2\pi Rh$; $h = R - \frac{R^2 + d^2 - R_i^2}{2d_i}$; R_i — межмолекулярные радиусы соседних, валентно-связанных атомов; h — высота сегмента.

Используем соотношение (6) для расчета коэффициента теплопроводности линейных полимеров. Значения молекулярных радиусов атомов и длины связей были заимствованы из работы [6]; вклады определенного типа носителей в мольную теплоемкость при 298 К — из работ [7, 8]. Расчет λ для линейного полимера покажем на примере ПВХ, очищенного переосаждением из раствора, марки С-65 с $M=1,4 \cdot 10^5$. Количество атомов различного сорта (Cl, H, C) в единице объема составит $n_{\text{Cl}}=6,023 \cdot 10^{28} M^{-3}$; $n_{\text{H}}=18,069 \cdot 10^{28} M^{-3}$; $n_{\text{C}}=12,046 \cdot 10^{28} M^{-3}$; а $C_{\text{eCl}}=0,1676 \cdot 10^3$ Дж/кг·К, $C_{\text{eH}}=0,5028 \cdot 10^3$ Дж/кг·К; $C_{\text{eC}}=0,3352 \cdot 10^3$ Дж/кг·К; соответственно $\rho_{\text{н}}=-0,70 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_{\text{c}}=0,47 \cdot 10^3$ кг/м³; $\rho_{\text{Cl}}=0,23 \cdot 10^3$ кг/м³. Расчеты μ_i , выполненные согласно формуле (7), показали, что $\mu_{\text{H}}=0,81$; $\mu_{\text{C}}=0,86$; $\mu_{\text{Cl}}=0,87$. Величину скорости звука определяли с помощью соотношения [7]

$$v = \left[\frac{K(1-\gamma)^3}{\rho(1+\gamma)} \right]^{1/2},$$

где K — объемный модуль упругости полимера, γ — коэффициент Пуассона. Проведенные расчеты коэффициента теплопроводности ПВХ с помощью соотношения (6) показали, что при 298 К $\lambda=0,16$ Вт/м·град. Значение эффективного коэффициента теплопроводности λ_{eff} ПВХ, найденного с помощью эксперимента [7], составляет 0,17 Вт/м·град. Сопоставление расчетных по уравнению (6) и экспериментальных значений λ_{eff} при 298 К других полимеров — ПЭ и поливинилбутираля (ПВБ) — дает значение: 0,27 и 0,28 Вт/м·град для ПЭ; 0,21 и 0,20 Вт/м·град для ПВБ.

Анализ соотношения (6) применительно к полимерным композициям типа полимер — высокодисперсный наполнитель, полимер — полимер показывает, что определение величины λ сводится к нахождению концентрации структурных элементов и коэффициентов их перекрытия в объеме и в граничных слоях.

В работе [9] показано, что в полимерных композициях вследствие межфазных явлений некоторая часть макромолекул исключается из участия в кооперативном процессе стеклования. Доля таких молекул v , а следовательно, и концентрацию структурных элементов в граничном слое можно определить исходя из соотношения [10]

$$v = 1 - \Delta C_{\text{pн}} / \Delta C_{\text{p}}, \quad (8)$$

где $\Delta C_{\text{pн}}$, ΔC_{p} — инкремент теплоемкости соответственно для наполненного и ненаполненного полимера.

Коэффициент перекрытия атомов полимера в объеме в неупорядоченных областях определяется согласно формуле (7). В случае граничных слоев (ГС) определение μ_i атомов компонентов в ГС несколько усложняется, поскольку $v=f(S, \sigma, E_{\text{н}}/w)$ [11], где S — удельная поверхность наполнителя; $E_{\text{н}}/w$ — соответственно поверхностная энергия наполнителя и энергия межмолекулярного взаимодействия. Поэтому для определения

и атомов ГС можно использовать потенциал межатомного взаимодействия Ченнарда – Джонса

$$\varphi(r) = A \left[\left(\frac{l}{r} \right)^{m_1} - \left(\frac{l}{r} \right)^{m_2} \right], \quad (9)$$

поскольку изменение положения атомов полимера в ГС зависит от величины сил взаимодействия на границе раздела фаз полимер – наполнитель.

В ряде случаев [12] предлагают потенциал межатомного взаимодействия представлять в виде суммы двух членов

$$\varphi(r) = A \left[\left(\frac{l}{r} \right)^{m_1} - \left(\frac{l}{r} \right)^{m_2} \right] + BE \left(\frac{l}{r} \right)^{m_3}, \quad (10)$$

где A , B , l , m_1 , m_2 , m_3 – положительные постоянные, причем $m_1 > m_2$, а l есть значение r , при котором $\varphi(r) = 0$, когда $T=0$ К (при $T=0$ К, $E=0$).

В соответствии с потенциалом (9) или (10) сила f , с которой данный атом поверхности наполнителя действует на удаленный от него на расстоянии r атом полимерной матрицы, может быть представлена в виде

$$f(r) = -\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{A}{l} \left[m_1 \left(\frac{l}{r} \right)^{m_1+1} - m_2 \left(\frac{l}{r} \right)^{m_2+1} \right] + \frac{BE m_3}{l} \left(\frac{l}{r} \right)^{m_3+1} \quad (11)$$

Здесь l – расстояние между двумя взаимодействующими атомами в состоянии равновесия ($f=0$) при $T=0$ К.

Зная $f(r)$ или $\varphi(r)$, с помощью рассмотренных соотношений определяем величину $r=R_i$, а соответственно и μ_i структурных подсистем ГС. Как показывают расчеты, $0 < \mu_i(\text{ГС}) \leq 1$.

Используем уравнения (8)–(10) для расчета коэффициента теплопроводности композиций (в расчете на полимер) на основе линейных полимеров.

Для композиций типа полимер – высокодисперсный наполнитель соотношение (6) принимает вид

$$\lambda = \frac{4}{3\pi} v \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{C_{ik}\rho_{ik}}{n_{ik}\mu_{ik}^2 r_i^2} + \sum_{l=1}^m \sum_{d=1}^m \frac{C_{ld}\rho_{ld}}{n_{ld}\mu_{ld}^2 r_l^2} \right), \quad (12)$$

где первое слагаемое представляет собой вклад в коэффициент теплопроводности полимерной составляющей системы полимера в объеме, а второе – вклад ГС на границе раздела фаз полимер – наполнитель в теплопроводность. Используя это соотношение, проведем расчет λ композиций систем, исследованных в работе [13], для группы материалов – ПС с аэросилом, ПММА с аэросилом. Авторами экспериментов указывались значения доли v полимера в ГС, найденной по формуле (8) при различном содержании аэросила в системе. Установлено [11], что минеральные наполнители оказывают усиливающее действие на ПММА, но являются инертным наполнителем для ПС. Это обусловлено тем, что между гидроксильными группами поверхности высокодисперсного наполнителя и кислородсодержащими группами ПММА возникают водородные связи, энергия которых оценивается ~ 16 кДж/моль. С учетом этого с помощью соотношения (9) определен коэффициент перекрытия атомов μ_1 при наличии водородной связи между компонентами, а также с учетом межмолекулярных радиусов рассматриваемых атомов в случае отсутствия энергетического взаимодействия между ингредиентами μ_2 . Результаты расчетов представлены ниже.

Связь μ_1/μ_2	C–H 0,808/0,811	C–C 0,855/0,857	C–O 0,854/0,857	C–Cl 0,871/0,873
------------------------	--------------------	--------------------	--------------------	---------------------

Как следует из данных, полученных с помощью уравнения (12) и представленных в табл. 1, коэффициент теплопроводности ГС не является величиной постоянной, а зависит от концентрации наполнителя в определенной полимерной матрице.

Таблица 1

**Параметры переноса тепловой энергии в системе
полимер – высокодисперсный наполнитель при 298 К**

Содержание аэросила, вес. %	ν	Значение λ , Вт/м·град		Содержание аэросила, вес. %	ν	Значение λ , Вт/м·град	
		система	ГС			система	ГС
–	–	ПС	–	–	–	ПММА	–
0	–	0,16	–	0	–	0,19	–
1	0,105	0,47	0,18	1	0,020	0,20	0,30
5	0,270	0,18	0,22	5	0,100	0,21	0,30
10	0,505	0,20	0,24	7	0,160	0,22	0,25
15	0,520	0,22	0,25	10	0,190	0,22	0,25

Таблица 2

Параметры переноса тепловой энергии в системе полимер – полимер при 298 К

Система	ν , %		λ системы, Вт/м·град		λ ГС, Вт/м·град	
	ПВХ	ПВБ	расчет	эксперимент	ПВХ	ПВБ
ПВХ – 6% ПВБ	20	6	0,18	0,18	0,21	0,15
ПВХ – 12% ПВБ	27	9	0,19	0,19	0,20	0,18
ПВХ – 16% ПВБ	35	10	0,20	0,20	0,16	0,19
ПВХ – 23% ПВБ	52	12	0,21	0,21	0,19	0,22
ПВХ – 32% ПВБ	68	18	0,24	0,23	0,27	0,20
ПВХ	–	–	0,16	0,17	–	–
ПВБ	–	–	0,21	0,20	–	–

Представляло интерес использовать соотношение (6) для расчета λ для систем типа полимер – полимер. В этом случае, учитывая морфологические изменения полимерных ингредиентов [9], соотношение (6) можно представить так

$$\lambda = \frac{4}{3\pi} \nu \left[\sum_{(1)} \sum \frac{C_1 \rho_1}{n_1 \mu_1^2 r_1^2} + \sum_{(2)} \sum \frac{C_2 \rho_2}{n_2 \mu_2^2 r_2^2} + \sum_{(3)} \sum \frac{C_3 \rho_3}{n_3 \mu_3^2 r_3^2} + \sum_{(4)} \sum \frac{C_4 \rho_4}{n_4 \mu_4^2 r_4^2} \right], \quad (13)$$

где первое и второе слагаемые соответственно определяют вклад полимерной матрицы первого и второго компонента в λ системы; третье и четвертое слагаемые определяют вклад ГС соответственно первого и второго полимерного составляющего в теплопроводность.

В табл. 2 представлены результаты расчетов, выполняемые по уравнению (8) и (13), для системы ПВХ с ПВБ [14], из которых следует, что по мере увеличения содержания ПВБ в ПВХ все большее содержание их переходит в состояние ГС. Так, при 32 об. % ПВБ весь ПВХ перешел в состояние ГС. Характерно, что λ ГС для системы ПВХ – ПВБ не является величиной постоянной. Так, до 6 об. % ПВБ λ ГС для ПВХ возрастает, а λ ГС для ПВБ уменьшается с сингулярностью при содержании 6 и 12 об. % в системе. Инерсию в изменении λ ГС в зависимости от его содержания имеет и ПВХ. На сложный характер изменения структуры компонентов в граничных слоях полимер-полимерных систем указывают результаты исследования и других свойств композиций [9]. Сопоставление расчетных (по уравнению (13)) и экспериментальных значений λ систем ПВХ – ПВБ в области рассмотренных их содержаний (табл. 2) дает удовлетворительные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 280.
2. Новиченок Л. Н., Шульман З. П. Термофизические свойства полимеров. Минск: Наука и техника, 1971, с. 116.
3. Колупаев Б. С., Бордюк Н. А., Липатов Ю. С. Композиц. полимер. материалы, 1983, вып. 19, с. 3.
4. Никитенко Н. И. Термофизика высоких температур, 1968, № 6, с. 1029.
5. Никитенко Н. И. Теория тепломассопереноса. Киев: Наук. думка, 1983, с. 349.
6. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 494.
7. Ван-Кревелен Д. С. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 414.
8. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 535.
9. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980, с. 257.
10. Привалко В. П., Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Мозжухина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 103.
11. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 304.
12. Никитенко Н. И. Инж.-физ. журн., 1980, т. 38, № 3, с. 434.
13. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. М.: Химия, 1969, с. 319.
14. Колупаев Б. С., Демьянюк Б. П. Пласт. массы, 1977, № 5, с. 37.

Ровенский педагогический институт
им. Д. З. Мануйльского

Поступила в редакцию
3.XII.1984

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

STUDY OF THE HEAT ENERGY TRANSFER IN LINEAR POLYMERS AND COMPOSITIONS ON THEIR BASIS DEPENDENT ON THEIR MICROSCOPIC PROPERTIES

Kolupaev B. S., Lipatov Yu. S.

Summary

The change of kinematic elements of the structure of linear polymers and compositions on their basis under the action of the temperature field has been studied. The role of boundary layers in the energy-exchange processes has been determined. The pathways of directed regulation of heat-physical properties of a system are shown.