

УДК 678.743.22.046.01
PACS number (s): 61.41+e

ВПЛИВ АНГАРМОНІЗМУ КОЛИВАНЬ СТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ НАПОВНЕНОГО ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

Т. Шевчук, М. Бордюк

*Рівненський державний гуманітарний університет
кафедра фізики
вул. Остафова, 31, 33000 Рівне, Україна*

Вивчено вплив високодисперсних наповнювачів неорганічної природи на процеси перенесення теплової енергії в наповнених полімерних системах. З урахуванням підсистемного підходу моделюється теплопровідність гетерогенних полімерних систем. Зіставляються теоретичні розрахунки величини теплопровідності з результатами експериментальних досліджень.

Ключові слова: теплопровідність, параметр Грюнайзена, структурний елемент, макромолекула.

Зростаюче використання полімерних композиційних матеріалів потребує не лише знання їх фізичних властивостей, але й пошуку шляхів їх спрямованого регулювання [1]. Експериментальні дослідження теплофізичних властивостей полімерних систем свідчать, що енергообмінні процеси у них залежать від структури будови макромолекул і особливостей молекулярно-кінетичних процесів на різних рівнях структурної організації [2]. Аналіз природи перенесення теплової енергії в аморфних лінійних гнучколанцюгових полімерах і системах на їх основі засвідчив, що такий процес зумовлений передаванням теплової енергії за ланцюгом головних валентностей, обміном енергією між атомами чи групами атомів бокових груп, а також між сусідніми макромолекулами у бік градієнта температури. Крім таких механізмів передачі енергії, у разі підвищення температури, можлива теплопровідність, зумовлена коливаннями скелета макромолекулярного ланцюга [3, 4]. Щоб урахувати ці механізми передачі теплової енергії у полімерних системах, потрібно знати коливальний спектр структурних елементів макромолекул, силові та енергетичні характеристики, а також конформаційну поведінку полімерних ланцюгів [5].

Проте у випадку лінійних гнучколанцюгових полімерів і гетерогенних систем на їхній основі у дослідженні перенесення енергії коливальними рухами атомів та інших кінетичних одиниць є суттєві труднощі [6]. Зазвичай вони пов'язані з необхідністю повного перегляду тієї системи уявлень щодо поширення коливань, яку використовують для кристалічних структур [7].

Уведення в полімерну матрицю різного типу наповнювачів може спричинювати як підвищення, так і зниження теплопровідності [8]. Для

гетерогенних полімерних систем на основі аморфних лінійних полімерів з мінеральними наповнювачами [9, 10], найінтенсивніші зміни λ були простежені при об'ємному вмісті останніх у системі в кількості 2–8 об.%. Отримані результати свідчать про те, що під впливом наповнювачів відбуваються певні структурні зміни у гетерогенних полімерних системах [11]. Суттєвими у підвищенні теплопровідності таких композицій є вид і концентрація наповнювачів [12].

Наша мета – дослідити вплив ангармонічних ефектів на процеси теплоперенесення у наповненому полівінілхлориді (ПВХ).

Для досліджень був вибраний лінійний гнучколанцюговий полімер вінілового ряду – полівінілхлорид. Важливо зазначити, що ПВХ як один із представників аморфних полімерів цікавий як “модельний матеріал”, оскільки має досить широкий спектр змін структурної організації на різних рівнях. Досліджували ПВХ суспензійної полімеризації марки С – 65 [13, 14], очищений переосадженням із розчину, що дало змогу позбутися низькомолекулярних домішок, залишків ініціатора, емульгаторів і захисних колоїдів [15].

Як наповнювач для отримання полімерного композиційного матеріалу (ПКМ), в якому б оптимально поєднувались бажані властивості компонентів, використовували фосфогіпс [16]. Фосфогіпс (ФГ) є багатотоннажним обтяжливим відходом виробництва екстракційної фосфорної кислоти, яку отримують сіркокислотним розкладом природних фосфатів.

Як наповнювачі ПВХ були використані дисперсні ФГ_{Pb} , ФГ_{Hg} та ФГ_{Bi} , отримані на базі фосфогіпсу. З метою модифікації ФГ були вибрані розчинні солі важких металів Pb, Hg, Bi, які утворюють найстійкіші хлоридні комплекси, константа нестійкості яких для PbCl^+ $2,3 \cdot 10^{-2}$, для BiCl^{2+} $3,6 \cdot 10^{-3}$, для HgCl^+ $5,4 \cdot 10^{-6}$ [17].

Рентгеноструктурний аналіз отриманих наповнювачів ФГ_{Pb} , ФГ_{Hg} , ФГ_{Bi} та ФГ, проведений на дифрактометрі ДРОН-3 на CoK_{α} -випромінюванні із застосуванням β -фільтра, та відповідний хімічний аналіз свідчать, що унаслідок введення іонів Pb^{2+} , Bi^{3+} і Hg^{2+} у фосфогіпс тверді розчини (наприклад, PbSO_4 - CaSO_4) не утворюються, а навколо кожної з дисперсних частинок ФГ формується оболонка з рентген-аморфних продуктів реакції.

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 уведеного наповнювача контролювали ваговим методом. ПКМ готували в Т–р режимі.

Зразки нагрівали до температури 403 К і під тиском 10 МПа, охолоджуючи до 293 К. Швидкість охолодження зразків становила 3 К/хв [18].

Густину (ρ) ПКМ вимірювали ділатометричним методом, в основу якого покладено метод гідростатичного зважування (відносна похибка вимірювань густини $\epsilon_{\rho}=0,03\%$ при $\alpha=0,95$).

Для широкотемпературних вимірювань теплофізичних величин ПКМ використовували автоматичний комплекс на базі серійних установок типу “ИТ-С-400”(ГОСТ 8.001-71) та “ИТ- λ -400”(ГОСТ 8.001-80), в основу принципу роботи яких покладено метод монотонного нагрівання зразка, що дало змогу дослідити температурні залежності питомої теплоємності (c_p) та теплопровідності (λ) композицій під час контролю температури з точністю $\epsilon_T=0,1\%$. Похибка

вимірювань c_p не перевищує 1%, λ – 3% при $\varepsilon_n = 0,95$ у всьому робочому діапазоні температур [19].

Для моделювання процесів перенесення теплової енергії в аморфних лінійних полімерах розглядатимемо структурний елемент макромолекули як джерело носіїв енергії. Такими носіями енергії за ланцюгом головних валентностей макромолекули є поздовжні фонони, довжина вільного пробігу яких дорівнює міжатомній відстані, а за умови реалізації міжмолекулярної взаємодії – поперечні фонони, з довжиною вільного пробігу рівною довжині міжмолекулярних зв'язків. При цьому в системі координат, пов'язаній із таким структурним елементом, носії розповсюджуються в усіх напрямках із рівною ймовірністю. Будемо вважати, що випромінені елементами структури носії енергії поглинаються у разі потрапляння на інші структурні елементи макромолекули. У цьому випадку енергетичний стан деякого i -го структурного елемента, без наявності внутрішніх джерел тепла, керуючись законами збереження енергії, описують співвідношенням [20]:

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

де E_i – енергія i -го структурного елемента у власній системі координат відносно нульового рівня; $\sigma_{i\beta}$ – ефективний переріз поглинання i -го структурного елемента за відношенням до носіїв, що випускаються структурним елементом з порядковим номером β ; $q_{i\beta}$ – питомий потік енергії фононів, що випускаються β -тим структурним елементом, який потрапляє на i -ий у момент часу t ; N – число структурних елементів макромолекул, які випромінюють носії, що досягають i -го структурного елемента; A_i – енергія, яку i -ий структурний елемент втрачає за одиницю часу внаслідок випромінювання носіїв тепла.

Проаналізуємо передачу теплової енергії поздовжніми фонами між структурними елементами макромолекул. Вважатимемо, що поперечний переріз структурного елемента макромолекул (ефективний переріз поглинання $\sigma_{i\beta}$) є незмінним за усією довжиною макромолекули. При цьому довжина вільного пробігу поздовжніх фононів (1) набагато менша від контурної довжини макромолекули, тобто вони рухаються вздовж лінії у межах від 0 до ∞ . За скеровуючу вісь довжини системи оберемо вісь OZ і запишемо рівняння теплопровідності:

$$\lambda_{z,z} \cdot \nabla^2 T_z = C \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (2)$$

де $\lambda_{z,z}$ – теплопровідність уздовж ланцюга головних валентностей.

Враховуючи, що $l/\tau = \vartheta_l$ – швидкість поширення поздовжніх фононів, і знаючи ймовірний характер розподілу структурних елементів макромолекул у просторі, перейшовши від підсистеми до системи, отримаємо [21]:

$$\lambda_{z,z} = \frac{\pi}{12} \cdot C_{V_l} \cdot \rho \cdot \vartheta_l \cdot l. \quad (3)$$

Кожен структурний елемент макромолекули лінійного аморфного полімера, за рахунок реалізації міжмолекулярних взаємодій, здатний випромінювати не лише поздовжні фонони, що поширюються уздовж ланцюга головних валентностей, але й поперечні, що поширюються за міжмолекулярними зв'язками.

Тоді згідно з дослідженнями [22, 23]:

$$\lambda_{\text{т}} = \frac{\rho \cdot C_{V_i} \cdot \vartheta_i \cdot d}{8}. \quad (4)$$

Якщо враховувати лише два таких механізми передачі тепла у полімерних системах, то отримаємо, що

$$\lambda = \rho \cdot \left(\frac{\pi}{12} \cdot C_{V_i} \cdot \vartheta_i \cdot l + \frac{C_{V_i} \cdot \vartheta_i \cdot d}{8} \right). \quad (5)$$

Аналіз співвідношення (5) свідчить, що у випадку ізотропної періодичної структури, коли $\vartheta_i = \vartheta_t = \vartheta$; $l = d$ і $C_{V_i} = C_{V_t} = C_V$ отримаємо, що

$$\lambda \approx 0,38 \cdot C_V \cdot \rho \cdot l \cdot \vartheta. \quad (6)$$

Тобто вираз (6) для теплопровідності ізотропної періодичної структури близький до співвідношення Дебая.

Проте, як свідчать результати експериментальних досліджень, значення швидкості поширення поздовжніх і поперечних фононів різні [24]. Крім того, результати розрахунків спектра коливань структурних елементів макромолекул лінійних аморфних полімерів, зумовлених внутрішньомолекулярною і міжмолекулярною взаємодією, відрізняються, що виражається різницею у значеннях C_{V_i} і C_{V_t} [25].

Щоб визначити значення C_{V_i} використовували розбиття функції густини спектрального розподілу частот коливань структурних елементів на дві складові вигляду $\rho(\omega) = \rho_l(\omega) + 2\rho_t(\omega)$ [26].

Якщо врахувати, що $C_{V_t} = C_V$, а $C_{V_i} = \frac{\gamma_T}{\gamma_L} \cdot C_V$, то співвідношення (5) набуває такого вигляду:

$$\lambda = C_V \cdot \rho \cdot \left(\frac{\pi}{12} \cdot \vartheta_i \cdot l + \frac{\gamma_T}{\gamma_L} \cdot \frac{\vartheta_i \cdot d}{8} \right). \quad (7)$$

Як бачимо зі співвідношення (7), теплопровідність полімерних систем визначається ангармонізмом коливань структурних елементів макромолекул, що беруть участь у реалізації міжмолекулярних взаємодій. У випадку систем, в яких сили міжструктурної взаємодії не виявляють помітної залежності від напрямку ($\gamma_L = \gamma_T$) отримаємо співвідношення (6).

У разі зростання температури у коливальний рух втягуються, крім атомних груп, і ділянки макромолекули, що зумовлюватиме теплопровідність коливаннями скелета полімерного ланцюга. Для визначення цієї складової теплопровідності використаємо найзагальніший вираз $\lambda_{\text{скел.}}$.

$$\lambda_{\text{скел.}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \int C_{V_{\text{скел.}}}(\omega) \cdot \vartheta_i \cdot \bar{l}_{\text{скел.}} d\omega.$$

З метою знаходження частотного спектра коливань скелета полімерного ланцюга використаємо співвідношення $\omega_{\text{під.}} = \pi \cdot \vartheta_i / 2l_{\text{скел.}}$, де значення швидкості поширення скелетних коливань будемо зіставляти зі швидкістю руху поздовжніх фононів, а $\bar{l}_{\text{скел.}} = z \cdot l = \frac{2}{3} \gamma_L \cdot l$. Величину теплоємності, зумовлену скелетними коливаннями ланцюга, знайдемо за співвідношенням:

$$C_{V_{\text{скел.}}} = NkD\left(\frac{\Theta_{D_{\text{скел.}}}}{T}\right), \quad (8)$$

$$\text{де значення } \Theta_{D_{\text{скел.}}} = \frac{3h \cdot \pi \cdot \vartheta_l}{4k \cdot \gamma_L \cdot l}.$$

З урахуванням значень $C_{V_{\text{скел.}}}$, $\bar{l}_{\text{скел.}}$ отримаємо, що

$$\lambda_{\text{скел.}} = \frac{2}{9} \rho \cdot C_{V_{\text{скел.}}} \cdot \gamma_L \cdot l \cdot \vartheta_l \quad (9)$$

Такий вид теплопровідності стає можливим за температур β -переходу і найбільший вияв знаходить у разі переходу системи зі склоподібного у високоеластичний стан. Загалом теплопровідність аморфних лінійних полімерів можна подати з урахуванням співвідношень (7) і (9) у вигляді:

$$\lambda = C_V \cdot \rho \cdot \left(\frac{\pi}{12} \cdot \vartheta_l \cdot l + \frac{\gamma_T}{\gamma_L} \cdot \frac{\vartheta_l \cdot d}{8} \right) + \frac{2}{9} \rho \cdot C_{V_{\text{скел.}}} \cdot \gamma_L \cdot l \cdot \vartheta_l. \quad (10)$$

Аналіз співвідношення (10) свідчить, що теплопровідність аморфних лінійних полімерів визначають ґратковим і термодинамічним параметрами Грюнайзена, тобто ангармонійні ефекти, зумовлені коливаннями структурних елементів макромолекул, впливають на процеси теплоперенесення у таких системах.

Виразимо густину через поперечний переріз структурного елемента у випадку реалізації міжмолекулярної взаємодії і довжину вільного пробігу поздовжніх фононів: $V \approx (2d)^2 \cdot l$:

$$\rho = \frac{M_A + M_B}{4d^2 \cdot l}, \quad (11)$$

де M_A , M_B – маси структурних елементів макромолекул ПВХ сорту А (CH_2) і сорту В (CHCl).

Значення густини дає змогу виразити теплопровідність системи через мікроструктурні параметри, що характеризують структурні елементи макромолекули аморфного лінійного полімера:

$$\lambda = C_V \cdot (M_A + M_B) \cdot \left(\frac{\pi}{48 \cdot d^2} \cdot \vartheta_l + \frac{\gamma_T}{\gamma_L} \cdot \frac{\vartheta_l}{32d \cdot l} \right) + \frac{1}{18d^2} (M_A + M_B) \cdot C_{V_{\text{скел.}}} \cdot \gamma_L \cdot \vartheta_l. \quad (12)$$

З урахуванням ангармонійних ефектів відшукаємо швидкість поширення теплової енергії. З рівності значень кінетичної енергії та енергії взаємодії між структурними елементами отримаємо, що

$$\vartheta_{l,t} = 2 \cdot \sqrt{\frac{E_{\text{взаєм.}}}{M_A + M_B}}. \quad (13)$$

Якщо врахувати значення енергії взаємодії внутрішньомолекулярної і міжмолекулярної [27], то швидкість поширення теплової енергії за ланцюгом головних валентностей визначимо як

$$\vartheta_l = 2 \cdot \sqrt{\frac{E_{\text{ког.}} - \frac{fx^2}{2} + \frac{qx^3}{3} - \frac{hx^4}{4}}{M_A + M_B}}, \quad (14)$$

де значення енергії когезії, що припадає на структурний елемент макромолекули аморфного лінійного полімера, визначили згідно з [28]. Урахувавши значення $E_{\text{ког}}$, отримаємо:

$$\vartheta_l = 2 \cdot \sqrt{\frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{E^l \cdot d^2 \cdot l}{\gamma_L} - \frac{fx^2}{2} + \frac{qx^3}{3} - \frac{hx^4}{4}}{M_A + M_B}}, \quad (15)$$

де E^l – модуль поздовжньої деформації полімерної системи.

У випадку поширення теплової енергії перпендикулярно колу головних валентностей будемо мати:

$$\vartheta_l = 2 \cdot \sqrt{\frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu^l \cdot d \cdot l^2}{\gamma_L} - \frac{\chi \cdot y^2}{2} + \frac{q^l \cdot y^3}{3} - \frac{h^l \cdot y^4}{4}}{M_A + M_B}}, \quad (16)$$

де μ^l – модуль зсуву.

Співвідношення (12) свідчить, що значення теплопровідності визначають геометричними розмірами структурних елементів і їх масою. Теплоємність, зумовлену скелетними коливаннями полімерного ланцюга, визначали, вважаючи, що в такому коливальному русі бере участь від 2 до 5 мономірних ланок. Тоді діапазон частот становить від $1,22 \cdot 10^{13}$ до $0,46 \cdot 10^{13}$ Гц, а відповідні характеристичні температури змінюються від 93 до 35К.

Тому аналіз розповсюдження теплової енергії в аморфних лінійних полімерах свідчить, що теплопровідність системи визначають міжструктурними параметрами і залежить вона від прояву ангармонійних ефектів у системах.

Проаналізуємо залежність λ від γ_L для вихідного ПВХ, вважаючи, що мікроструктурні параметри і значення теплоємності системи залишаються незмінними. На рис. 1 подано залежність λ від γ_L , де значення γ_L змінюються в межах від 1,0 до 10,0, а значення параметра $\gamma_{T_1} = 1,0$ $\gamma_{T_2} = 2,0$ за температури 293 К. З урахуванням зазначених вище умов аналітичний вираз для теплопровідності вихідного ПВХ набуде вигляду:

$$\begin{aligned} \lambda_{\gamma_{T_1}=1} &= 0,126 + \frac{0,026}{\gamma_L} + 0,004\gamma_L \\ \lambda_{\gamma_{T_2}=2} &= 0,126 + \frac{0,052}{\gamma_L} + 0,004\gamma_L \end{aligned} \quad (17)$$

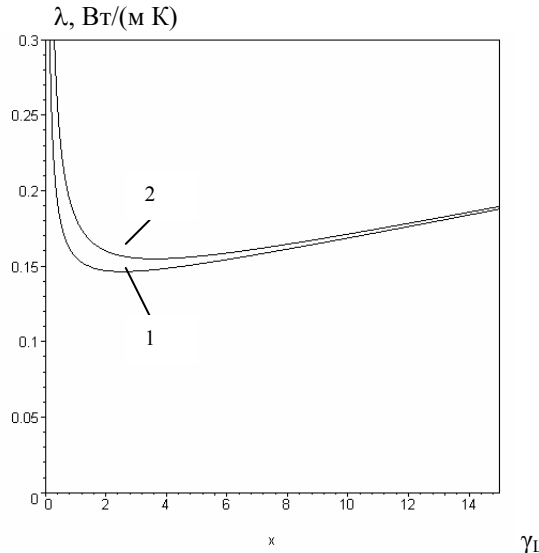


Рис. 1. Залежність λ від γ_L для ПВХ при $\gamma_L=1$ (1); $\gamma_L=2$ (2)

Графічно ці аналітичні співвідношення подано на рис. 1. Як свідчать результати залежності λ від γ_L , теплопровідність ПВХ є немонотонною функцією ґраткового параметра Грюнайзена. У випадку, коли б структурні елементи макромолекул ПВХ утворювали ідеальну ґратку $\gamma_L=1$, значення $\lambda=0,156$ Вт/мК. Для реальної структурної організації ПВХ при $T=293$ К ($\gamma_L=5,5$ [29]) відповідні значення теплопровідності становлять: 0,140 і 0,141 Вт/мК. Порівнюючи значення λ з відповідними експериментальними значеннями теплопровідності ($\lambda_{\text{експ.}}=0,142$ Вт/мК) зазначимо, що відносна похибка становить не більше 1,5%. У випадку, коли вважати, що для ПВХ $\gamma_L=1$, отримаємо, що відповідні значення теплопровідності сягають 0,134 і 0,135 Вт/мК, а відносна похибка становить 5%–6%. Отож загалом залежність λ від γ_L можна подати у вигляді:

$$\lambda = \lambda_{\text{позд.}} + \frac{\lambda_{\text{попер.}}}{\gamma_L} + \lambda_{\text{скел.}} \cdot \gamma_L. \quad (18)$$

Аналіз залежностей λ від γ_L свідчить, що в області зміни γ_L від 1 до 0 теплопровідність системи інтенсивно зростає, що зумовлено існуванням однієї частоти коливань усіх структурних елементів макромолекул, відсутністю проявів будь-яких ангармонійних ефектів і вирівнюванням локальної температури у всьому об'ємі полімерної системи. При $\gamma_L=\gamma_T=1$ отримуємо Дебаєвський спектр коливань структурних елементів ($0 \leq \omega \leq \omega_d$) і механізм теплопередачі ідеальних діелектриків. Зростання значень $\gamma_L > 1$ приводить до зменшення величини теплопровідності системи. Мінімальне значення λ відповідає значенню

$\gamma_L = \sqrt{\frac{\lambda_{\text{попер.}}}{\lambda_{\text{скел.}}}}$, що для розглянутих ПВХ-систем за відповідних значень γ_T , що

дорівнюють 1,0 і 2,0, становить 2,5 і 3,6. Наступне збільшення $\sqrt{\frac{\lambda_{\text{попер.}}}{\lambda_{\text{скел.}}}} < \gamma_L < \infty$ веде

до зростання теплопровідності системи. Такий характер залежності λ від γ_L можна пояснити у рамках реалізації внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних взаємодій та їх вкладом у процеси перенесення теплової енергії з урахуванням ступеня ангармонічності коливань. В області малих значень γ_L (гармонічні ефекти) основний вклад у процеси перенесення теплової енергії вносять фонони. За таких умов швидкість розповсюдження поздовжніх і поперечних фоновів є однаковою, а квазіпружні константи внутрішньомолекулярної і міжмолекулярної взаємодії є величинами одного порядку (рівні). Вклад скелетних коливань у процеси перенесення теплової енергії в цій області зміни γ_L є мізерно малим. Це свідчить про те, що в полімерних системах можлива зшивка полімерних ланцюгів за рахунок реалізації міжмолекулярних взаємодій, утворення періодичних структур у макромасштабах. За цих умов найімовірнішою конфігурацією полімерного ланцюга є витягнута конформація. Прояви ангармонічних ефектів ($\gamma_L > 1$) зумовлюють те, що внутрішньомолекулярний механізм передачі тепла майже не змінюється, а міжмолекулярні зв'язки послаблюються, що веде до зменшення потоку поперечних фоновів, і як наслідок, до зменшення теплопровідності полімерних

систем. В області значень $\gamma_L = \sqrt{\frac{\lambda_{\text{попер.}}}{\lambda_{\text{скел.}}}}$ вклад міжмолекулярних взаємодій у

процеси перенесення теплової енергії зменшується, а скелетні коливання полімерного ланцюга у цій області значень параметра Грюнайзена не вносять суттєвого вкладу в теплопровідність. Тобто у цій області значень γ_L фононний механізм перенесення теплової енергії у полімерних системах зазнає зміни за рахунок розсіювання поперечних фоновів боковими групами, що беруть участь у реалізації міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами. Зростання впливу ангармонічних ефектів ($\sqrt{\frac{\lambda_{\text{попер.}}}{\lambda_{\text{скел.}}}} \ll \gamma_L$) на структурні елементи макромолекул

аморфних лінійних полімерів спричинює подальше зменшення вкладу міжмолекулярних взаємодій у процеси перенесення теплової енергії, але у цій області значень γ_L стають помітнішими вклади у λ скелетних коливань полімерного ланцюга. Зазначимо, що в цій області значень параметра Грюнайзена скелетні коливання полімерного ланцюга вносять значно більший вклад у теплопровідність, ніж міжмолекулярні взаємодії. Цій області зміни теплопровідності системи відповідає конформація макромоллекули – складчаста, в якій послаблені міжмолекулярні зв'язки. У разі $\sqrt{\frac{\lambda_{\text{попер.}}}{\lambda_{\text{скел.}}}} < \gamma_L$ основний вклад

вноситимуть у процес теплопровідності рухливість полімерних ланцюгів. У цій області значень параметра Грюнайзена доводиться розглядати не лише фононний, але й дифузійний механізми передачі тепла. Для розглянутого механізму тепло перенесення, за реалізації таких умов, найбільш імовірною конфігурацією є пульсуючий гаусовий клубок. Тоді теплообмін у таких системах відбувається шляхом передачі енергії від одного клубка до іншого.

Для реальних наповнених полімерних систем розглядали концентраційну залежність λ .

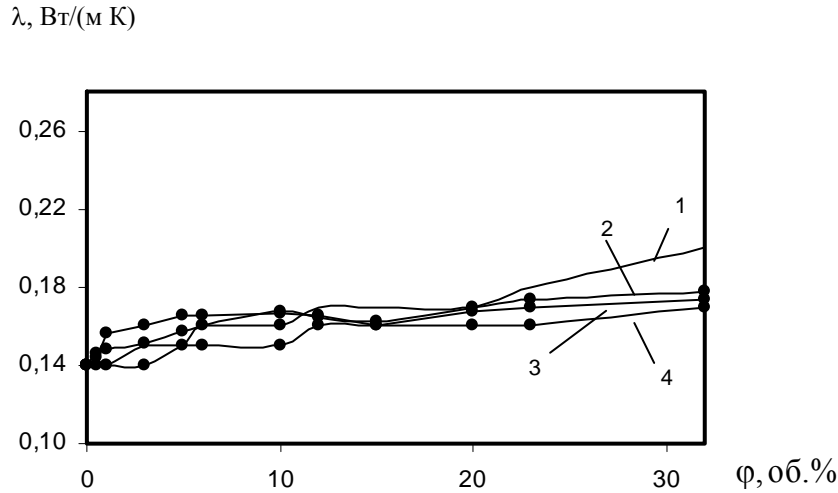


Рис. 2. Концентраційна залежність λ систем: ПВХ+ФГ_{Hg}(1, 2); ПВХ+ФГ_{рb}(3, 4),
1, 3 – теоретичні значення, 2, 4 – експериментальні значення

На рис. 2 показано залежність λ від ϕ для систем на основі ПВХ, наповнених ФГ і його модифікованими формами. Аналіз концентраційної залежності теплопровідності таких систем свідчить про те, що за малого вмісту наповнювача (до 1 об.%) $\lambda_{\text{сист.}}$ близька до значень λ вихідного ПВХ. У разі збільшення вмісту наповнювача до 10 об.% простежено ріст λ . Зростання частки наповнювача від 10 до 20 об.% веде до підвищення теплопровідності системи. Найвища теплопровідність характерна для композицій ПВХ-ФГ_{Ві}. Однак чіткої пропорційності між $\lambda_{\text{сист.}}$ і $\lambda_{\text{нап.}}$ не простежено. Це свідчить про те, що теплопровідність наповнених мінеральними наповнювачами систем значною мірою визначається структурними змінами полімерної матриці під дією частинок наповнювача. Зіставлення експериментальних значень λ для даних систем і теоретичних, отриманих на основі співвідношення (12) свідчить, що в розглянутому діапазоні концентрацій наповнювача розходження становлять 2–7%. У діапазоні концентрацій 1–5 об.% мінерального наповнювача розходження між значеннями $\lambda_{\text{теор.}}$ і $\lambda_{\text{експ.}}$ пояснюють неможливістю повною мірою врахувати скелетні коливання полімерного ланцюга, зумовлені впливом силового поля поверхні наповнювача (саме в цій області концентрацій наповнювача до 3 об.%, інтенсивно відбувається процес формування межових шарів) [30]. Зміни, зумовлені ангармонізмом міжмолекулярних взаємодій у цій області концентрацій наповнювача, будуть незначні. У цій області гратковий і термодинамічний параметр Грюнайзена зазнають незначних змін і ріст теплопровідності в цій області концентрацій зумовлений, значною мірою, ростом складової λ , спричиненої скелетними коливаннями полімерного ланцюга. Зростання теплопровідності ПВХ-систем, наповнених мінеральними наповнювачами у разі зміни концентрацій від 3 до 20 об.%, зумовлений (особливо в області $\phi \geq 10$ об.%) зменшення ангармонізму міжмолекулярних взаємодій (для системи загалом) за рахунок формування стабільних межових шарів і збільшення імовірності реалізації міжмолекулярної взаємодії бокових груп макромолекул із поверхнею

наповнювача і створенням міцних контактів структурних елементів з поверхнею наповнювача. Про такий механізм теплопровідності свідчить і тип залежності енергетичних параметрів структурних елементів цих систем у цій області концентрацій наповнювача.

Порівняння експериментальних і теоретичних значень теплопровідності для розглянутих систем дає підстави розглянути можливий механізм зміни λ . В області вмісту наповнювача 0,1–0,5 об.% ангармонізм міжмолекулярних взаємодій впливає на процеси теплоперенесення у наповнених системах так, як і в вихідному ПВХ. Зростання вмісту наповнювача 0,5–3 об.% призводить до незначного послаблення впливу ангармонічних ефектів, пов'язаних з реалізацією міжмолекулярної взаємодії (зростання λ), але в цій області концентрацій зростає і вклад скелетних коливань макромолекул у процеси теплоперенесення. При вмісті наповнювача 10–20 об.% збільшення λ пояснюють зростанням вкладу в процеси перенесення теплової енергії міжмолекулярної взаємодії (послаблення ангармонізму коливань структурних елементів, зумовлених цією взаємодією) і незначним збільшенням вкладу скелетних коливань полімерного ланцюга.

Температурні залежності є монотонними і в області температур $T < T_\alpha$ значення теплопровідності зростає. При $T = T_\alpha$ значення λ досягає максимуму, а подальше збільшення температури призводить до зменшення теплопровідності. Порівняння експериментальних і теоретичних значень λ свідчить, що у температурному інтервалі 290–320 К їх розбіжності становлять 1–5%, а в температурному інтервалі 320–370 К – 5–7%. Оцінка різних вкладів, проведених на основі співвідношення (12) у теплопровідність системи свідчить, що в області температур 290–320 К основним механізмом перенесення тепла є поздовжні фонони. Зростання теплопровідності в цій області зумовлена не лише змінами C_V , але й тим, що у цій області температур проявляє себе і механізм теплопровідності, пов'язаний із коливаннями скелета полімерного ланцюга. У діапазоні температур $T_\beta \leq T \leq T_\alpha$ вклад міжмолекулярних взаємодій (поперечних фононів) у теплопровідність системи зменшується за рахунок посилення ангармонізму коливань структурних елементів макромолекул, проте втягування у процес рухливості ділянок макромолекул розмірами порядку $\gamma_L \cdot l$ спричинює зростання вкладу скелетних коливань. Інакше кажучи, зростання λ в цій області температур пов'язане зі збільшенням числа пружних хвиль (поздовжніх фононів) із довжиною вільного пробігу не лише l , але й довжиною вільного пробігу порядку $\gamma_L \cdot l$. Джерелами таких фононів є не лише атомні групи макромолекул, але й структуроутворення полімерного ланцюга.

В областях температур $T > T_\alpha$, зменшуються вклади у теплопровідність як поздовжніх (з довжиною вільного пробігу l), так і поперечних фононів. Вклад міжмолекулярних взаємодій у процес перенесення тепла стає мінімальним. Зростання сегментальної рухливості макромолекул лінійних аморфних полімерів у цій області температур зумовлює посилення процесів дисипації теплової енергії на рухливих елементах структури.

Отож, на основі модельних уявлень, проаналізовано механізм теплопровідності з урахуванням можливого спектра коливань структурних елементів макромолекул аморфних лінійних полімерів. Вивчення температурної залежності λ для розглянутих систем свідчить, що в області температур $T \leq T_\alpha$ основним механізмом перенесення теплової енергії є фононний, вклад дифузійної

складової є незначним. Температурна зміна теплопровідності зумовлена впливом ангармонічних ефектів, що спричинюють створення спектра поперечних фононів. В областях значень γ_L помітним стає і вклад у процес теплопровідності скелетних коливань полімерного ланцюга. Для теоретичної оцінки теплопровідності гетерогенних полімерних систем на основі аморфних лінійних полімерів можна використовувати співвідношення (12, 18).

1. Помагайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С. Молекулярная кибернетика. Л.: Свит, 1990. 168 с.
3. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Ленинград: Энергоатомиздат, 1991. 248 с.
4. Привалко В.П., Новиков В.В., Яновский Ю.Г. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. К.: Наук. думка, 1991. 232 с.
5. Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров. // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 7. С. 717–764.
6. Вихренко В.С., Дубинин С.В. Влияние нелинейных взаимодействий и граничных эффектов на распространение энергии в одномерной цепочке частиц // Инженерно-физический журнал. 2005. Т. 78. № 1. С. 94–100.
7. Назаров В.Е., Радостин А.В., Островский Л.А., Соустова И.А. Волновые процессы в средах с гистерезисной нелинейностью. Часть 1. // Акустический журнал. 2003. Т. 49. № 3. С. 405–415.
8. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
9. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Ленинград: Химия, 1990. 256 с.
10. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Л.: Вища школа, 1980. 204 с.
11. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. 260 с.
12. Колупаев Б.С., Бордюк Н.А. Исследование теплопроводности межфазного слоя в наполненном поливинилхлориде и поливинилбутирале // Высокомолекулярные соединения. 1981. Т. 23(А). № 7. С. 1499–1504.
13. Колегов В.И., Лысова М.А., Потапов В.Н. и др. Исследование молекулярных характеристик поливинилхлорида, образующегося при полимеризационной модификации минеральных наполнителей // Высокомолекулярные соединения. 1998. Т. 30(А). № 6. С. 1177–1181.
14. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1978. 317 с.
15. Бордюк М.А., Волошин О.М., Колупаев Б.С., Левчук В.В. Термодинамічні властивості полівинілхлориду наповненого фосфогіпсом і його модифікованими формами. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. 1997. В. 2. С. 31–32.
16. Бордюк Н.А., Бестюк Ю.Н., Никитчук В.И., Колупаев Б.С. Структурно-механические и теплофизические свойства модифицированного поливинилхлорида. // Инженерно-физический журнал. 1991. Т. 60. № 6. С. 987–984.

17. *Бордюк Н.А., Волошин О.М., Колупаев Б.С.* и др. Модифицированный неорганический синтетический фосфогипс как наполнитель поливинилхлорида // III Минский международный форум. Тепломассообмен – ММФ-96. т. VI. Тепломассообмен в реологических системах. Минск, 1996. С. 229–233.
18. *Бордюк Н.А., Волошин О.М., Бестюк Ю.С.* и др. Теплофизические свойства ПВХ, наполненного фосфогипсом и его модифицированными формами. // Пластические массы. 1990. № 8. С. 86–88.
19. *Бордюк Н.А., Волошин О.М., Демьянюк Б.П., Колупаев Б.С.* Теплофизические свойства модифицированного поливинилхлорида. // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. 32(A). № 6. С. 1232–1237.
20. *Никитенко Н.И.* Исследование процессов тепло-и массообмена методом сеток. К.: Наук. думка, 1978. 213 с.
21. *Колупаев Б.С., Бордюк Н.А., Липатов Ю.С.* Исследование переноса тепловой энергии в наполненном поливинилхлориде // Композиционные полимерные материалы. 1983. № 19. С. 3–7.
22. *Колупаев Б.С., Липатов Ю.С.* Исследование переноса тепловой энергии в линейных полимерах и композициях на их основе в зависимости от микроскопических свойств тела // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. 28(A). № 8. С. 1706–1711.
23. *Бордюк М.А., Волошин О.М., Колупаев Б.С.* та ін. Процеси перенесення теплової енергії в гетерогенних системах на основі лінійних аморфних полімерів. // Укр. фіз. журн. 1996. Т. 41. № 4. С. 438–441.
24. *Бордюк М.А., Іваніщук С.М., Колупаев Б.С.* та ін. Кінетичні властивості і ангармонізм коливань гетерогенних систем на основі аморфних лінійних гнучколанцюгових полімерів. // Укр. фіз. журн. 1997. Т. 42. № 2. С. 201–206.
25. *Бордюк Т., Бордюк М.* Вплив ангармонічних ефектів на взаємодію структурних елементів макромолекул полівинілхлориду // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. 2003. Вип. 36. С. 182–191.
26. *Вундерлих Б., Баур Г.* Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 238 с.
27. *Бордюк М., Шевчук Т.* Енергетичні взаємодії структуроутворень гетерогенних полімерних систем на основі лінійних аморфних полімерів // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. 2005. Вип. 38. С. 45–52.
28. *Бордюк М.А., Бордюк Т.М., Самсонюк О.М., Колупаев Б.С.* Дослідження процесів дисипації механічної енергії в гетерогенних системах на основі гнучколанцюгових лінійних полімерів // Журн. фізичних досліджень. 2002. Т. 6. № 3. С. 317–323.
29. *Бордюк М.А., Бордюк Т.М., Іваніщук С.М., Колупаев Б.С.* Вплив температурного поля на прояви ангармонічних ефектів в гетерогенних полімерних системах на основі полівинілхлориду // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. 2002. Вип. 9. С. 16–19.
30. *Бордюк М.А., Колупаев Б.С., Волошин О.М., Левчук В.В.* Акустичні властивості і структурні параметри наповненого полівинілхлориду // Укр. фіз. журн. 1996. Т. 41. № 1. С. 111–114.

**INFLUENCE OF INHARMONIC VIBRATIONS OF STRUCTURAL
ELEMENTS OF MACROMOLECULES HEAT CONDUCTIVITY OF FILLED
PVC**

T. Shevchyk, M. Bordyk

*Rivne State Humanitarian University, Physic Department
Ostafov Str., 31, UA-33000 Rivne, Ukraine*

Influence of highly dispersed fillers of inorganic nature on the processes of heat energy transfer has been investigated in filled polymeric systems. Taking into account subsystems approach the processes of teploperenosha are designed in the heterogennykh polymeric systems. Comparison of theoretical calculations of size of heat conductivity is conducted with the results of experimental researches.

Key words: conductivity, Gruneisen constant, structural elements, macromolecules.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006

Прийнята до друку 09.06.2008