

Б.Б. Колупаев, В.В. Кленко, Е.В. Лебедев¹

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ И ТЕПЛОВЫМ ДАВЛЕНИЕМ ФОНОНОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Значительный научно-прикладной интерес представляет расчет свойств тела на основе потенциала интер – и интраатомного взаимодействия его структурных элементов [1]. Характерно, что степень интрамолекулярного взаимодействия в полимерах можно направленно регулировать с помощью ингредиентов. При этом за счёт стерического и энергетического взаимодействия боковых групп с активными центрами поверхности высокодисперсного наполнителя изменяется подвижность макромолекул и надмолекулярных образований, отвечающих за комплекс свойств гетерогенной системы (ГПС). Под действием внешнего силового и/или энергетического воздействия реализуются релаксационные свойства ГПС с соответствующим конечным временем жизни [2]. Однако чисто структурный подход к исследованию свойств композитов на основе линейных гибкоцепных полимеров недостаточен, его необходимо дополнить термодинамическими характеристиками фазовых состояний, количественно описываемых набором экстенсивных параметров с привлечением статистической физики и физической кинетики [3].

Исследования энергообменных процессов в ГПС [4] показывают, что они реализуются определёнными носителями. В виду удовлетворительно разработанного математического аппарата, возможности усовершенствования обобщённого модельного подхода в ГПС механизм теплопроводности и диссипации энергии связывают с передачей энергии упругих колебаний между структурными элементами в направлении ее уменьшения.

¹ Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины. 02160, г. Киев, Харьковское ш., 48; э-почта: Boris_Kolupaev@gmail.com

В первом приближении этот процесс представляют как распространение в теле квазичастиц – фононов, которые имеют энергию и импульс [3]. Введение понятия фононов позволяет рассматривать ГПС как газ фононов, число которых не постоянно и изменяется по мере повышения температуры. Установлено, что тепловые колебания структурных элементов, как совокупность фононов различной частоты, создают тепловое давление p_ϕ , которое является следствием ангармоничности связей. С другой стороны, теплопроводность, как и тепловое расширение твёрдых тел, также обусловлены ангармоничностью связей между структурными элементами, содержащими ангармонические силы второй и более высоких степеней, влияние которых возрастает с ростом температуры. Поэтому представляло интерес установить количественную взаимосвязь между теплопроводностью и «тепловым давлением» фононов в ГПС. Для решения поставленной задачи используем уравнение состояния твёрдого тела и знание потенциала межатомного взаимодействия [1].

При повышении температуры в ГПС увеличивается интенсивность теплового движения структурных элементов и производимое ими тепловое давление. Однако его величина компенсируется внутренним давлением p_B , обусловленным силами сцепления между элементами структуры, а также внешним давлением p . Уравнение состояния ГПС, в случае равновесия произвольного элемента структуры тела, согласно теории Ми-Грюнайзена [5], имеет вид:

$$p + \frac{dU}{dV} = \gamma \frac{E_D}{V}, \quad (1)$$

где $\frac{dU}{dV} = p_B$ - упругая реакция ГПС на ее деформацию.

С учётом, что полная энергия ГПС состоит из

$$\Pi = U + E_D, \quad (2)$$

а между дебаевской частью E_D и U существует термодинамическое соотношение:

$$F_D = E_D - TS, \quad (3)$$

следует:

$$p + (dU/dV) = -(\partial F_D / \partial V)_T \quad (4)$$

или

$$p + p_B = p_\phi, \quad (5)$$

где $p_\phi = -(\partial F_D / \partial V)_T$.

Как правило, в нормальных условиях, $p \ll p_B$ (p_ϕ), поэтому величину $|p_B|$ определим как [5]:

$$p_B = E\Delta r/r = (dU/dr)/r^2. \quad (6)$$

Взаимосвязь между p_B (p_ϕ), V и T , исследуемого тела, установлена с помощью видоизмененного потенциала Леннарда–Джонса [1], учитывающего характер взаимодействия и положение структурных элементов:

$$U(r) = A \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{m_1} - \left(\frac{a}{r} \right)^{m_2} \right] + BW \left(\frac{a}{r} \right)^{m_3}. \quad (7)$$

При этом сила, с которой структурный элемент воздействует на удаленный от него на расстояние r другой элемент, равна:

$$f(r) = -\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{A}{a} \left[m_1 \left(\frac{a}{r} \right)^{m_1+1} - m_2 \left(\frac{a}{r} \right)^{m_2+1} \right] + \frac{BWm_3}{a} \left(\frac{a}{r} \right)^{m_3+1}. \quad (8)$$

Используя условия равновесия системы (5), как совокупность структурных элементов, уравнение (6) представим в виде:

$$p_B = A_1 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{U_1} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{U_2} \right] + A_2 U \left(\frac{V_0}{V} \right)^{U_3}. \quad (9)$$

Если относительное изменение удельного объема не велико, тогда уравнение (9) преобразуется в соотношении:

$$\beta T = \frac{A_2 C_V \rho T}{A_1 (U_1 - U_2)} + \frac{3(1 - 2\nu) p_B}{E}. \quad (10)$$

С помощью уравнения (10) определим скорость распространения фононов, величина которой равна:

$$v = \left[\frac{3(1-2v)p_B}{\beta\rho T - \frac{A_2 C_v \rho^2 T}{A_1(U_1 - U_2)}} \right]^{1/2}. \quad (11)$$

При объяснении теплопроводности ГПС считают, что фононы ведут себя как квазичастицы газа фононов. Фонон, имеющий скорость v , проходя без столкновения расстояние l , переносит энергию W . При этом коэффициент теплопроводности λ тела определим как [6]:

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \rho v l. \quad (12)$$

Используя соотношение (11) находим, что

$$\lambda = C_v l \left[\frac{1}{3} (1-2v) p_B \rho \beta^{-1} T^{-1} \right]^{1/2}, \quad (13)$$

поскольку $\frac{A_2 C_v \rho^2 T}{A_1(U_1 - U_2)} \ll \rho \beta T$ и $p_B \approx p_\phi$ – т.е. по мере повышения температуры внутреннее давление системы компенсируется тепловым давлением фононов.

В качестве объекта исследования выбран поливинилхлорид (ПВХ) марки ПВХ-С70 (рецептура № 6 ХК, Владимир, Россия) ММ $1,4 \cdot 10^5$, наполненный нанодисперсной медью ($\emptyset 45 \pm 2$) $\cdot 10^{-9}$ м при содержании $(0 \div 0,1)$ об. %. Теплоёмкость исследовали на установке «УТ-С-400», теплопроводность – «УТ- λ -400» в диапазоне температур $(293 \div 393)K$. Вязкоупругие свойства определяли на частоте 1.0 МГц [6], а плотность – согласно [6].

Анализ соотношения (9) показал, что внутреннее давление ГПС адекватно соответствует зависимости (8). Кроме этого, величина p_ϕ , как функция объема тела, убывает соответственно $V^{-U_1(U_2; U_3)}$. При этом

предельное изменение величины $(r_m - a)$ находим из условия (8), что $\left(\frac{df(r)}{dr}\right)_{a_m} = 0$ или разложения потенциала $U(r)$ (соотношение (7)) в ряд

Тейлора. Тогда следует, что

$$\Delta r_m = r_m - a = \left(d^2U(r)/dr^2\right)_a / \left(-\frac{1}{2}\right) \left(d^3U(r)/dr^3\right)_a. \quad (14)$$

Проведенные расчеты показали, что в случае исходного ПВХ величина $\Delta r_m/a$ равна $3 \cdot 10^{-2}$, что соответствует предельной нагрузке материала $3 \cdot 10^8 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$. При увеличении содержания наполнителя в диапазоне $(0 \div 0,1)$ об. % Си она возрастает до $7 \cdot 10^{-2}$, что эквивалентно максимальному «давлению» фоновго газа $\sim 6 \cdot 10^8 \text{ Па}$ при $T = 353 \text{ К}$. Характер зависимости $p_\phi = f(T)$ ГПС, равно как и исходного ПВХ, имеет тенденцию к нелинейному уменьшению во всем диапазоне T .

Обозначения

$A_1; A_2; U_1; U_2; U_3$ – положительные постоянные; A, B, a, m_1, m_2, m_3 – положительные постоянные; $m_1, m_2, m_3; a = r$ в случае $U(r) = 0$, когда $T = 0$ (при $T = 0; W = 0$); β – температурный коэффициент объемного расширения, К^{-1} ; γ – коэффициент Грюнайзена; C_v – теплоёмкость, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; E – модуль упругости, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$; E_D – кинетическая составляющая полной энергии системы, Дж ; l – длина свободного пробега фононов, м ; $U(V)$ – энергия связей, объединяющих структурные элементы в твердое тело, Дж ; T – температура, К ; V – объем, м^3 ; V_0 – объем системы при $p_B = 0$ и $T = 0$ ($U = 0$); ρ – плотность, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; ν – коэффициент Пуассона.

Литература

1. **Никитенко Н.И.** Определение некоторых физических свойств твердого тела на основе потенциала межатомного взаимодействия // ИФЖ. 1980. Т. 38, № 1. С. 434-440.

2. **Клепко В.В., Колупаев Б.Б., Куницкий Ю.А., Леонов Д.С.** Подвижность элементов структуры аморфных полимерных систем под действием ультразвукового поля // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. 2008. Т. 6, № 2. С. 1001-1011.
3. **Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С.** Молекулярная кибернетика. Л.: Свит, 1990.
4. **Motta O., Mano A., and Recca A.** Rheological and calorimetric characterization of an epoxy system cured in presence of a reactive polyethersulphone// j. Polym. Eng. 2005. V. 20. P. 159-173.
5. **Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.** Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
6. **Мэзон У.** Свойства полимеров и нелинейная акустика. М.: Мир, 1969.