УДК 519.57: 536.2 DOI 10.36910/6775.24153966.2019.68.7

Б.Б. Колупаєв

Інститут кібернетики Рівненського Міжнародного економіко-гуманітарного університету ім. С.Дем'янчука

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ЛІНІЙНИХ ГНУЧКОЛАНЦЮГОВИХ ПОЛІМЕРІВ

На основі запропонованої моделі розроблено метод розрахунку коефіцієнта теплопровідності лінійних гнучколанцюгових полімерів. Модель грунтується на тому, що структура полімерів в конденсованому стані являє собою набір підсистем, які володіють обмеженою автономністю. Отримані результати дозволяють передбачити оптимальні умови виготовлення та експлуатації матеріалу в температурних і силових полях.

Ключові слова: *теплопровідність, макромолекула, перетворення Лапласа, релаксація.*

Б.Б. Колупаев

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

На основании предложенной модели разработан метод расчёта коэффициента теплопроводности линейных гибкоцепных полимеров. Модель основана на том, что структура полимеров в конденсированном состоянии представляет собой набор подсистем, которые владеют ограниченной автономностью. Полученные результаты позволяют прогнозировать оптимальные условия изготовления, а также эксплуатации материала в температурных и силовых полях.

Ключевые слова: *теплопроводность, макромолекула, преобразования Лапласа, релаксация.*

B. Kolupaev

MATHEMATICAL MODELING OF THERMAL CONDUCTIVITY OF LINEAR FLEXIBLE CHAIN POLYMERS

Based on the proposed model, a method for calculating the thermal conductivity coefficient of linear flexible polymers is developed. The model is based on the fact that the structure of polymers in a condensed state is a set of subsystems that have limited autonomy. The results obtained make it possible to predict the optimal manufacturing conditions, as well as the operation of the material in temperature and force fields.

Key words: *thermal conductivity, macromolecule, Laplace transforms, relaxation.*

Постановка проблеми. Дослідження процесів теплопереносу в лінійних гнучколанцюгових полімерах і структуроутворень в них являє собою одну із молодих областей науки про полімери [1]. Теорія теплопровідності полімерів виникла і розвивається на основі раніше вивчених закономірностей явищ переносу в твердих тілах та рідинах, для яких спільним є те, що перенесення теплового руху від одних молекул до інших здійснюється в результаті їх взаємодії [2]. Однак, у випадку гнучколанцюгових полімерів запропонований фононний механізм не реалізується, а спроби отримати кількісні результати наштовхуються на значні труднощі [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Згідно сучасних уявлень [4], структура полімера – взаємне розміщення в просторі, внутрішня будова і характер взаємодії (зв'язку) між структурними елементами, які утворюють макроскопічне тіло. При цьому, структура будь-якого фізичного тіла – це набір підсистем, які постійно ускладнюються та володіють певною обмеженою автономністю. Особливість такого підходу – уявлення про існування на одному із рівнів вказаного набору підсистем певної «виділеної», яка визначає процес теплопровідності гнучколанцюгового полімеру. В даному випадку виділеною системою виступає макромолекула [5], яка сама володіє досить складною структурою, що характеризується ієрархією конфігураційних рівнів. Макромолекули лінійних полімерів виділяють в особливу підсистему, оскільки їх властивості [4] дозволяють трактувати полімерний стан як особливу форму конденсації речовини. Відповідно, властивості макромолекул (закодована в них «структурна» інформація) передаються через всі послідуючі рівні надмолекулярної організації (НМО) полімерів. Виділення макромолекул в особливу підсистему виправдано ще тим, що між елементами всіх інших систем діють «хімічні сили» – ковалентні або «частково ковалентні» зв'язки [5], тоді як взаємодія на всіх надмолекулярних рівнях структурної організації обумовлена силами нехімічного характеру [1]; по-друге, макромолекула не являється «найдрібнішою частинкою», яка зберігає хімічні властивості речовини. Встановлено [6], що шляхом зміни ступеня полімеризації, можна, не впливаючи на хімію процесу, суттєво змінювати теплофізичні властивості полімеру [2]. Це означає, що макроскопічні властивості формуються макромолекулярною структурою (конфігурацією, в стереохімічному розумінні), але передаються через НМО, яка залежить від попередньої термічної, механічної, електричної історії зразка. Зазначені специфічні особливості структурної організації полімерного стану в найбільшій мірі проявляються в лінійних гнучколанцюгових полімерах [6], що не завжди враховують при аналізі процесів теплопереносу [2].

Постановка завдань. Відповідно, мета даного дослідження – на основі запропонованої моделі гнучколанцюгових лінійних полімерів, шляхом чисельного розв'язку рівнянь балансу енергії, одержати аналітичне співвідношення для визначення величини їх коефіцієнта теплопровідності (λ) та дослідити його залежність від структуроутворень і температури системи.

Викладення основного матеріалу. *Математична модель.* Припустимо, згідно моделі Кірквуда-Райзмана [5], що ефективний поперечний переріз макромолекули, як структурної підсистеми гнучколанцюгового полімеру вздовж довжини, залишається сталим. Стінки її володіють ідеальною провідністю, тобто відсутні дисипативні втрати енергії на бічних розгалуженнях. В якості напряму довжини підсистеми оберемо вісь Z. В хвилі, яка поширюється вздовж вісі Z, залежність всіх величин від Z виражає співмножник $\exp ik_z \cdot z$ ($k_z = const$). Тоді компоненти теплового потоку (q_i) та температури T_x і T_y будуть мати вид [7]:

$$\frac{\partial q_z}{\partial y} - ik_z q_y = i\frac{\omega}{\upsilon} q_x, \tag{1}$$

$$-\frac{\partial q_z}{\partial x} + ik_z q_x = i\frac{\omega}{\upsilon} q_y, \tag{2}$$

$$ik_z q_y = i\frac{\omega}{\upsilon} q_x; \quad ik_z q_x = -i\frac{\omega}{\upsilon} q_y. \tag{3}$$

Звідки слідує, що:

$$q_x = \frac{ik_z}{\varkappa^2} \cdot \frac{\partial q_z}{\partial x}; q_y = \frac{ik_z}{\varkappa^2} \cdot \frac{\partial q_z}{\partial y}; \tag{4}$$

$$\frac{\partial T_x}{\partial x} = -\frac{i\omega}{\upsilon\varkappa^2} \cdot \frac{\partial q_z}{\partial y}; \ \frac{\partial T_y}{\partial y} = \frac{i\omega}{\upsilon\varkappa^2} \cdot \frac{\partial q_z}{\partial x}, \tag{5}$$

де $$\varkappa^2 = \frac{\omega^2}{\upsilon^2} - k_z^2, \tag{6}$$

υ, ω – швидкість поширення теплового потоку, частота, відповідно; k_z – хвильовий вектор.

Таким чином, всі поперечні компоненти теплового потоку і градієнта температури через структурну одиницю полімеру можна виразити поздовжньою складовою *q* і/або *T*. Визначимо ці компоненти, розв'язуючи рівняння теплопровідності [8], для випадку нерухомого ізотропного тіла, в якому здійснюється лише процес перенесення тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \nabla(\lambda \nabla T_z) + \Pi, \tag{7}$$

де τ – час релаксації; ∇ – оператор Гамільтона; П – потужність джерела. Граничні умови до даного рівняння слідують з того, що величина складових *q* і *T* на стінках елемента в площині *xy* перетворюється в нуль.

Припустимо, що температура підсистеми у всіх точках має певне значення, задане деякою функцією $f(z) = T(z, 0{,}0)$. Нехай в початковий момент часу кінець підсистеми характеризується температурою T_c, яка підтримується постійною протягом всього процесу теплообміну. Знайдемо розподіл температури по довжині елементу в будь-який проміжок часу і втрати тепла на кінці.

Для цього розв'яжемо диференціальне рівняння:

$$\frac{\partial T(z,\tau)}{\partial \tau} = a\frac{\partial^2 T(z,\tau)}{\partial z^2}; (\tau > 0; 0 < z < \infty), \tag{8}$$

де *a* – коефіцієнт температуропровідності,
при граничних умовах:

$$T(z,0{,}0) = f(z); T(0{,}0,\tau) = T_c = const;$$
$$\frac{\partial T(+\infty,\tau)}{\partial z} = 0. \tag{9}$$

При цьому, до рівняння (7) застосуємо перетворення Лапласа [9]:

$$L\left[\frac{\partial T(z,\tau)}{\partial \tau}\right] = L\left[a\frac{\partial^2 T(z,\tau)}{\partial z^2}\right], \tag{10}$$

де $$L[T(z,\tau)] = \int_0^\infty T(z,\tau)e^{-S\tau}d\tau = T_L(z,\tau). \tag{11}$$

У лівій частині рівняння потрібно взяти перетворення Лапласа від першої похідної, тобто:

$$ST_S(z,S) - f(z) = a\frac{\partial^2}{\partial z^2}\{L[T(z,\tau)]\} = a\frac{d^2 T_L(z,S)}{dz^2}. \tag{12}$$

Відповідно, диференціальне рівняння в часткових похідних для оригіналу функції $T(z,\tau)$ перетворюється в співвідношення для зображення $T_L(z,S)$, оскільки $T_L(z,S)$ не залежить від τ. При такому переході використовуємо початкові умови.

Перепишемо рівняння (12) у вигляді:

$$T_L''(z,S) - \frac{S}{a}T_L(z,S) + f(z)/a = 0, \tag{13}$$

та розглянемо умову, коли температура структурного елементу до охолодження однакова і дорівнює T_0, тобто $f(z) = T_0 = const$. У цьому випадку рівняння (13) матиме вид:

$$T_L''(z,S) - \frac{S}{a}\left[T_L(z,S) - \frac{T_0}{S}\right] = 0, \tag{14}$$

а загальний розв'язок диференціального рівняння для зображення запишемо як:

$$T_L(z,S) - \frac{T_0}{S} = A_1 e^{\sqrt{S/a}\,z} + B_1 e^{-\sqrt{S/a}\,z}, \tag{15}$$

де A_1, B_1 – сталі, які визначаємо з граничних умов.

Використаємо перетворення Лапласа до граничних умов:

$$L[T(0,\tau)] = 0;\ T_L(0,S) = 0; \tag{16}$$

$$L\left[\frac{\partial T(+\infty,\tau)}{\partial z}\right] = 0;\ T_L'(+\infty,S) = 0. \tag{17}$$

З умови (17) слідує, що $A_1 = 0$, так як у випадку її невиконання перший член в правій частині співвідношення (15) необмежено зростає при збільшенні z, а саме:

$$0 = T_L'(+\infty,S) = \sqrt{\frac{S}{a}}A_1 e^{\sqrt{S/a}\,(+\infty)} - \sqrt{\frac{S}{a}}B_1 e^{-\sqrt{S/a}\,(+\infty)}. \tag{18}$$

Взявши до уваги умову (16), маємо, що:

$0 - \frac{T_0}{S} = B_1 e^{-\sqrt{S/a}\,\cdot 0} = B_1$, тобто $B_1 = -\frac{T_0}{S}$, і тоді:

$$\frac{T_0}{S} - T_S(z,S) = \frac{T_0}{S}\exp\left(-\sqrt{\frac{S}{a}}\cdot z\right). \tag{19}$$

Враховуючи, що [9]:

$$L^{-1}\left[\frac{1}{S}e^{-k\sqrt{S}}\right] = 1 - \mathrm{erf}\left(k/2\sqrt{\tau}\right)$$

при $k = z/\sqrt{a}$, отримаємо:

$$T_0 - T(z,\tau) = T_0\left(1 - \mathrm{erf}\left(z/2\sqrt{a\tau}\right)\right), \tag{20}$$

звідки

$$\frac{T(z,\tau)}{T_0} = \mathrm{erf}\left(z/2\sqrt{a\tau}\right). \tag{21}$$

Вважаючи, що температура кінця підсистеми не дорівнює нулю, а $T_c = const$, граничні умови (16) запишемо як:

$$L[T(0,\tau)] = L[T_c];\quad T_L(0,\tau) = T_c/S. \tag{22}$$

Відповідно, постійна $B_1 = -(T_0 - T_c)/S$, оскільки $T_0 > T_c$. Тоді розв'язок для зображення буде:

$$\frac{T_0}{S} - T_L(z,S) = \frac{T_0 - T_c}{S}e^{-\sqrt{\frac{S}{a}}\cdot z}. \tag{23}$$

Використовуючи зворотне перетворення Лапласа, отримаємо:

$$T_0 - T(z,S) = (T_0 - T_c)\,\mathrm{erf}\,c\left(z/2\sqrt{a\tau}\right), \tag{24}$$

де $\mathrm{erf}\,c(U) = U - \mathrm{erf}\,(U)$. Цей розв'язок представимо наступним чином:

$$\frac{T(z,\tau) - T_c}{T_0 - T_c} = \mathrm{erf}\left(z/2\sqrt{a\tau}\right). \tag{25}$$

Тоді розв'язок рівняння (13) отримуємо аналогічним чином:

$$T(z,\tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi a\tau}}\int_0^\infty f(\xi)\left[\exp\left(-\frac{(z-\xi)^2}{4a\tau}\right) - \exp\left(-\frac{(z+\xi)^2}{4a\tau}\right)\right]d\xi. \tag{26}$$

Визначимо втрати тепла dQ_S за час $d\tau$ через одиницю площі на кінці структурного елемента при його охолодженні, як:

$$dQ_S = -\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z=0} d\tau = -\lambda(T_0 - T_c)\left\{\frac{\partial}{\partial z}\left[\mathrm{erf}\left(z/2\sqrt{a\tau}\right)\right]\right\}_{z=0}. \tag{27}$$

Оскільки:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[\mathrm{erf}\left(z/2\sqrt{a\tau}\right)\right] = \frac{1}{\sqrt{\pi a\tau}}\exp(-z^2/4a\tau), \tag{28}$$

і при $z = 0$, $\exp(-z^2/4a\tau) = 1$, маємо:

$$\frac{dQ_S}{d\tau} = -\lambda(T_0 - T_c)/\sqrt{\pi a \tau}. \quad (29)$$

Розрахуємо кількість теплоти, яку віддає структурна підсистема протягом скінченного проміжку часу τ. Для цього проінтегруємо співвідношення (28) в межах від 0 до τ, тобто:

$$Q_S = Q_{S,0} - \int_0^\tau \frac{\lambda}{\sqrt{\pi a \tau}}(T_0 - T_c)d\tau = Q_{S,0} - \frac{2\varepsilon\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}}(T_0 - T_c), \quad (30)$$

де $\varepsilon = \sqrt{\lambda c_V \rho}$ – коефіцієнт акумуляції тепла [7]; c_V, ρ – питома теплоємність при сталому об'ємі, густина тіла, відповідно. При цьому кількість теплоти, яку віддає кінець структурної підсистеми площею S, становить:

$$\Delta Q = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}}(T_0 - T_c)S\sqrt{\tau}. \quad (31)$$

Оскільки елемент об'єму підсистеми $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ за час $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ нагрівається від T_1 до T_2, він акумулює кількість тепла рівну:

$$c_V \rho (T_2 - T_1) dV. \quad (32)$$

Загальну кількість тепла, яка пройшла через елемент за час $\Delta\tau$, визначимо як:

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = c_V \rho \int_{(V)} (T_2 - T_1)\, dV = c_V \rho V \cdot \frac{1}{V} \int_{(V)} (T_2 - T_1)\, dV. \quad (33)$$

Позначимо середню (інтегральну) температуру по всьому об'єму системи через $\bar{T}$, тобто:

$$\bar{T} = \frac{1}{V} \int_{(V)} T\, dV, \quad (34)$$

тоді можемо записати, що:

$$\Delta Q = c_V \rho V (\bar{T}_2 - \bar{T}_1), \quad (35)$$

оскільки в процесі нагрівання $\bar{T}_2 > \bar{T}_1$. Втрати тепла ($\Delta Q = Q - Q_0$) на нагрівання тіла за час τ від початку ($\tau_1 = 0$) процесу становлять:

$$Q - Q_0 = c_V \rho V (\bar{T} - T_0). \quad (36)$$

Відповідно, основна задача зводиться до визначення $\bar{T}(\tau)$. В даному випадку інтегральна температура дорівнює:

$$\bar{T}(\tau) = \frac{1}{V} \int_{(V)} T(z,\tau)\, dV = \frac{1}{RhL} \int_{-R}^{+R} \int_{-h}^{+h} \int_{-L}^{L} T(z,\tau)\, dx \cdot dy \cdot dz = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} T(z,\tau) dz. \quad (37)$$

Згідно закону збереженні і перетворення енергії [8] слідує, що:

$$c_V \rho V (\bar{T} - T_0) = \frac{2\varepsilon S}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau} (T_0 - T_c). \quad (38)$$

Таким чином, значення ефективного коефіцієнта теплопровідності структурного елемента гнучколанцюгового полімеру визначимо з умови:

$$c_V \rho V = \frac{2\sqrt{\lambda c_V \rho}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau} S \quad (39)$$

як

$$\lambda = \frac{\pi c_V \rho}{4\tau} L^2, \quad (40)$$

де L – ефективна довжина структурної підсистеми лінійного гнучколанцюгового полімеру [5].

В аналітичне співвідношення (40) входить часовий фактор τ – час досягнення системою певної температури, тобто теплопровідність, як і інші характеристики полімерних систем (c_V), носить релаксаційний характер. Встановлено, що величина L визначається згідно співвідношення [11]:

$$L = (4kT\tau/\eta\pi)^{1/3}, \quad (41)$$

де η – динамічна в'язкість системи, $L/\tau = \upsilon$. Відповідно, враховуючи статистичний характер розподілу структуроутворень в лінійному гнучколанцюговому полімері та значення L (41), рівняння (40), для визначення величини коефіцієнта теплопровідності системи, набуває вигляду:

$$\lambda = \frac{\pi}{12} c_V (12kT\rho^2\upsilon)^{1/3}, \quad (42)$$

де k – стала Больцмана.

Результати розрахунку та дані експерименту. Об'єкти дослідження: ПВХ (полівінілхлорид) тип АО, KSR-67 (Karvinyl SR-67); ПВБ (полівінбутираль) марки ПШ-ДС-9439 (ПО «Лабтех»). Зразки готували в *T-p* режимі при *T*=393 К і *p*=10.0 МПа. Експериментальні дослідження температурної залежності λ систем проводили за допомогою ИТ-λ-400 та 3427-1000°C [10] при швидкості нагрівання зразка 3 град/хв.

Описаний алгоритм розв'язку задачі (42) реалізовано у вигляді пакету програм для ПК, а розраховані та експериментальні значення $\lambda(T)$ представлені в табл. 1. Величини c_V, ρ, υ, використані при розрахунку λ ПВХ, ПВБ, отримані на основі результатів експерименту [11], проведеного в діапазоні (293÷373) К.

Таблиця 1.

Розрахункові та експериментальні величини λ ПВХ, ПВБ

Зразок	T, К	λ, Дж·м$^{-1}$·с$^{-1}$·К$^{-1}$			
		Експеримент		Розрахунок (42)	
ПВХ *ПВБ	293			0,150	*0,210
	303	0,151	*0,213	0,156	0,215
	313	0,157	0,230	0,160	0,225
	323	0,162	0,237	0,161	0,235
	333	0,171	0,240	0,168	0,240
	343	0,173	0,235	0,171	0,230
	353	0,164	0,227	0,169	0,230
	363	0,161	0,215	0,166	0,220
	373	0,159	0,190	0,162	0,200

Висновки. На основі твердження про те, що структура полімерів в конденсованому стані являє собою взаємне розміщення в просторі і характер взаємодії (зв'язків) між структурними елементами, які утворюють макроскопічне тіло, за допомогою диференціальних рівнянь енергообмінних процесів, отримано співвідношення для визначення величини коефіцієнта теплопровідності (λ) лінійних гнучколанцюгових полімерів. З використанням перетворень Лапласа проведено розв'язок рівняння Фур'є і показано, що процес теплопровідності в полімерах має релаксаційну природу, обмежується лінійними розмірами елемента структури, а між величиною λ та фізико-хімічними характеристиками матеріалу існує кількісний взаємозв'язок. На підставі залежності $\lambda = f(T)$ можна зробити висновок про структурну організацію полімера та вказати оптимальні умови експлуатації матеріалу в зовнішніх температурних і силових полях.

Список використаних джерел:

1. Frechette, A. Sami/Nanodielectrics: A panacea for solving all electrical insulation problems. Proc. 2010 IEEE Int. Conf. Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, 4-9 jule 2010. P. 130-158.
2. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
3. Ojovan M.I. Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity-temperature relationships. Journal of Physics: Condensed Matter. 2007. Vol. 19, № 41. P. 41-51.
4. Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С. Молекулярная кибернетика. Львов: Свит, 1990. 166 с.
5. Френкель С.Я. Макромолекула // Энциклопедия полимеров: В 2 т. М., 1974. С. 101-133.
6. Kolupaev B.B., Klepko V.V., Lebedev E.V. Mechanisms of heat transfer on polyvinylchloride and poly(vinyl butyral). J. of Engineering Physics and Thermophysics. 2012. Vol. 85, № 2. P. 446-454.
7. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергоиздат, 1981. 416 с.
8. Никитенко Н.И. Теория тепломассопереноса. К.: Наукова думка, 1983. 350 с.
9. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
10. Klepko V.V., Kolupaev B.B., Kolupaev B.S., Lebedev E.V. Energy Dissipation and Modulus Defect in Haterogeneous Systems Based on Flexible-Chain Liner Polymers. J. Polym. Sciens. 2007. Vol. 49, №1-2. P. 18-21.
11. Колупаєв Б.Б, Левчук В.В. та ін. Синергетика полімерних металонанодисперсних систем: монографія. Рівне: О.Зень, 2014. 399 с.

Стаття надійшла до редакції 11.11.2019