Физика и техника высоких давлений 2006, том 16, № 3

PACS: 82.35.Cd, 82.35.Lr

А.Я. Бомба[1], С.С. Каштан[1], В.В. Клепко[2], Б.Б. Колупаев[3], Е.В. Лебедев[2]

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗОТРОПНЫХ СРЕД МЕТОДОМ КВАЗИКОНФОРМНЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ

[1]Ровенский государственный гуманитарный университет
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина

[2]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина

[3]Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
пр. Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина

Статья поступила в редакцию 18 апреля 2006 года

Разработан алгоритм расчета кинетических свойств изотропных сред методом квазиконформных отображений. Проведено сравнение с данными эксперимента расчетных значений зависимости от давления и температуры теплофизических характеристик систем на основе гибкоцепных линейных полимеров.

Введение

Усовершенствование и разработка математических методов, позволяющих рассчитать кинетические свойства существующих и вновь создаваемых технологических материалов, представляет известный теоретический и прикладной интерес [1]. При этом изучение механизма процессов переноса энергии и вещества в пространстве и во времени позволит переместить центр тяжести работ по созданию материалов с прогнозированным комплексом кинетических свойств из области лабораторного эксперимента в область физических и математических исследований. Однако здесь существует немало трудностей, связанных с решениями задач кинетики энергообмена аналитическими методами [2]. Чтобы решить поставленные задачи, нередко приходится использовать численные и другие [3] методы исследования кинетических свойств твердых тел (например, коэффициента теплопроводности λ, теплоемкостей C_p, C_V). Особо следует отметить, что развитие ПК стимулирует изучение численной реализации идеи использования метода конформного и квазиконформного отображения для решения конкретных типов указанных задач [4,5]. Цель данного исследования – с помощью численного решения обратных нелинейных краевых задач на конформные и квазиконформные отображения изучить кинетические свойства изотропных сред на основе поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилбутираля

(ПВБ) как типичных представителей линейных гибкоцепных полимеров, которые широко используются в науке и технике [6].

Модель

Согласно наиболее строгой модели Кирквуда–Райзмана [5] представим ПВХ и ПВБ в виде «жемчужного ожерелья», скелетные атомы углерода в котором изображены в виде «бисерин», а эффективный диаметр сегмента определяется величиной энергии макромолекулярных связей. При этом надмолекулярные образования реализуются в виде совокупности микроблоков или суперсеток с конечным временем жизни τ [6]. Соответственно кинетические свойства таких систем определяются энергией связи между атомами цепи главных валентностей, а также между атомами соседних макромолекул. При этом установлено [7], что для рассмотренной системы как совокупности структурных подсистем справедливо уравнение теплового баланса [2], поскольку длина свободного пробега фононов при $T < T_g$ (где T_g – температура стеклования) ограничивается линейными размерами тела.

Рассмотрим теплоперенос (теплопроводность) в ПВХ и ПВБ. С целью упрощения решения задачи считаем, что энергообмен осуществляется носителями субстанции одного вида. Выделим из макросистемы некоторый элемент ее площади ΔS ($\Delta S << S$, где S – площадь исследуемого образца), представляющий собой структурную подсистему. Согласно закону сохранения энергии найдем величину удельного потока энергии тепловых носителей и используем уравнение теплового баланса в виде соотношения Фурье с учетом, что вектор плотности теплового потока совпадает с направлением градиента температуры T [2].

Из сказанного следует, что для определения количества теплоты, проходящей через поверхность образца, необходимо знать температурное поле внутри рассматриваемого тела. Таким образом, анализ физического процесса теплопереноса и нахождение температурного поля являются главной задачей исследования. Для ее решения рассмотрим кинетику распределения температурного поля $T = T(x, y)$ в виде криволинейной области $G_z = ABCD$, ограниченной гладкими кривыми $AB = \{z = x + iy : f_1(x, y) = 0\}$, $BC = \{z : f_2(x, y) = 0\}$, $CD = \{z : f_3(x, y) = 0\}$, $DA = \{z : f_4(x, y) = 0\}$, ортогональными между собой в точках их пересечения:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda(x,y,T,\psi)\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda(x,y,T,\psi)\frac{\partial T}{\partial y}\right)=0\,;\ T\big|_{AB}=T_*,\ T\big|_{CD}=T^*,$$
$$\left.\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}n}\right|_{BC}=\left.\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}n}\right|_{DA}=0\,, \qquad (1)$$

где $T_1 < T_* < T^* < T_2$, n – внешняя нормаль к соответствующей кривой, $\lambda(x, y, T, \psi)$ – коэффициент теплопроводности системы, $\psi = \psi(x, y)$ – изменение теплового потока через единицу контурной длины области за единицу времени. Решение системы (1) общепринятыми методами [1] вызывает определенные затруднения. Поэтому, заменив последние два из граничных условий (1) на соответствующие условия для функции $\psi(x, y)$, квазикомплексно сопряженной к функции $T(x, y)$, приходим к задаче на квазиконформное (конформное при $\lambda(x, y, T, \psi) = \mathrm{const}$) отображение $\omega = \omega(z) = T(x, y) + i\psi(x, y)$ данной области G_z на соответствующую область квазикомплексного (комплексного, если $\lambda(x, y, T, \psi) = \mathrm{const}$) потенциала $G_\omega = \left\{\omega:\ T_* < T < T^*, 0 < \psi < Q\right\}$:

$$\lambda(x,y,T,\psi)\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial\psi}{\partial y},\quad \lambda(x,y,T,\psi)\frac{\partial T}{\partial y} = -\frac{\partial\psi}{\partial x},\ T\big|_{AB}=T_*,\ T\big|_{CD}=T^*,$$
$$\psi\big|_{AD}=0,\ \psi\big|_{BC}=Q, \tag{2}$$

где $|Q|$ – общие тепловые потери среды. Соответствующая ей обратная краевая задача на квазиконформное отображение $z = z(\omega) = x(T, \psi) + iy(T, \psi)$ области G_ω на G_z при неизвестном Q запишется в виде

$$\frac{\partial x}{\partial T} = \lambda(x,y,T,\psi)\frac{\partial y}{\partial\psi},\qquad \frac{\partial x}{\partial\psi} = -\frac{1}{\lambda(x,y,T,\psi)}\frac{\partial y}{\partial T},\qquad (T,\psi)\in G_\omega; \tag{3}$$

$$\begin{cases} f_1\left(x(T_*,\psi), y(T_*,\psi)\right)=0, & f_3\left(x(T^*,\psi), y(T^*,\psi)\right)=0, \quad 0\le\psi\le Q,\\ f_2\left(x(T,Q), y(T,Q)\right)=0, & f_4\left(x(T,0), y(T,0)\right)=0, \quad T_*\le T\le T^*. \end{cases} \tag{4}$$

В случае, когда $\lambda(x,y,T,\psi)=\lambda(T,\psi)$, имеем

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 x}{\partial T^2} + \lambda^2(T,\psi)\dfrac{\partial^2 x}{\partial\psi^2} - \dfrac{\lambda'_\varphi(T,\psi)}{\lambda(T,\psi)}\dfrac{\partial x}{\partial T} + \lambda(T,\psi)\lambda'_\psi(T,\psi)\dfrac{\partial x}{\partial\psi} = 0,\\ \dfrac{\partial^2 y}{\partial T^2} + \lambda^2(T,\psi)\dfrac{\partial^2 y}{\partial\psi^2} - \dfrac{\lambda'_\varphi(T,\psi)}{\lambda(T,\psi)}\dfrac{\partial y}{\partial T} + \lambda(T,\psi)\lambda'_\psi(T,\psi)\dfrac{\partial y}{\partial\psi} = 0. \end{cases} \tag{5}$$

Разностный аналог уравнений (4) и (5) для равномерной сетевой области $G_\omega^\gamma = \Big\{(T_i,\psi_j):\ T_i = T_* + \Delta T i,\ \ i=\overline{0,m+1};\ \ \psi_j = \Delta\psi j,\ \ j=\overline{0,n+1};\ \ \Delta T = \dfrac{T^*-T_*}{m+1},$ $\Delta\psi = \dfrac{Q}{n+1},\ \gamma = \dfrac{\Delta T}{\Delta\psi},\ m,n\in\mathbf{N}\Big\}$ запишем в виде [8]:

$$\begin{cases} x_{i+1,j} + x_{i-1,j} - 2\left(1+\gamma^2\lambda_{i,j}^2\right)x_{i,j} + \dfrac{\Delta T}{2}\left(\gamma\lambda_{i,j}\lambda'_{\psi_{i,j}}\left(x_{i,j+1}-x_{i,j-1}\right) - \dfrac{\lambda'_{\varphi_{i,j}}}{\lambda_{i,j}}\left(x_{i+1,j}-x_{i-1,j}\right)\right) +\\ +\gamma^2\lambda_{i,j}^2\left(x_{i,j-1}+x_{i,j+1}\right)=0,\ y_{i+1,j}+y_{i-1,j}-2\left(1+\gamma^2\lambda_{i,j}^2\right)y_{i,j}+\gamma^2\lambda_{i,j}^2\left(y_{i,j-1}+y_{i,j+1}\right)+\\ +\dfrac{\Delta T}{2}\left(\gamma\lambda_{i,j}\lambda'_{\psi_{i,j}}\left(y_{i,j+1}-y_{i,j-1}\right) - \dfrac{\lambda'_{\varphi_{i,j}}}{\lambda_{i,j}}\left(y_{i+1,j}-y_{i-1,j}\right)\right)=0,\ i=\overline{1,m},\ j=\overline{1,n}; \end{cases} \tag{6}$$

$$\begin{cases} f_1\left(x_{0,j}, y_{0,j}\right) = 0, & f_3\left(x_{m+1,j}, y_{m+1,j}\right) = 0, \quad j = \overline{0,n+1}, \\ f_2\left(x_{i,n+1}, y_{i,n+1}\right) = 0, & f_4\left(x_{i,0}, y_{i,0}\right) = 0, \quad i = \overline{0,m+1}; \end{cases} \tag{7}$$

$$\begin{cases} f_{1x}'\left(x_{0,j},y_{0,j}\right)\left(y_{1,j}-y_{0,j}\right)-f_{1y}'\left(x_{0,j},y_{0,j}\right)\left(x_{1,j}-x_{0,j}\right)=0, \\ f_{3x}'\left(x_{m+1,j},y_{m+1,j}\right)\left(y_{m,j}-y_{m+1,j}\right)-f_{3y}'\left(x_{m+1,j},y_{m+1,j}\right)\left(x_{m,j}-x_{m+1,j}\right)=0, \end{cases} \quad j=\overline{0,n+1},$$
$$\begin{cases} f_{2x}'\left(x_{i,n+1},y_{i,n+1}\right)\left(y_{i,n}-y_{i,n+1}\right)-f_{2y}'\left(x_{i,n+1},y_{i,n+1}\right)\left(x_{i,n}-x_{i,n+1}\right)=0, \\ f_{4x}'\left(x_{i,0},y_{i,0}\right)\left(y_{i,1}-y_{i,0}\right)-f_{4y}'\left(x_{i,0},y_{i,0}\right)\left(x_{i,1}-x_{i,0}\right)=0, \end{cases} \quad i=\overline{0,m+1}, \tag{8}$$

$$\gamma = \frac{1}{(m+1)(n+1)} \sum_{i,j=0}^{m,n} \frac{1}{\lambda_{i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2}}} \times$$
$$\times \frac{\sqrt{\left(x_{i+1,j}-x_{i,j}\right)^2+\left(y_{i+1,j}-y_{i,j}\right)^2}+\sqrt{\left(x_{i+1,j+1}-x_{i,j+1}\right)^2+\left(y_{i+1,j+1}-y_{i,j+1}\right)^2}}{\sqrt{\left(x_{i,j+1}-x_{i,j}\right)^2+\left(y_{i,j+1}-y_{i,j}\right)^2}+\sqrt{\left(x_{i+1,j+1}-x_{i+1,j}\right)^2+\left(y_{i+1,j+1}-y_{i+1,j}\right)^2}}, \tag{9}$$

где $x_{i,j} = x(T_i, \psi_j)$, $y_{i,j} = y(T_i, \psi_j)$, $\lambda_{i,j} = \lambda(T_i, \psi_j)$.

Согласно [8] алгоритм решения задачи строим по разностному аналогу уравнений (6)–(8), определенным граничными условиями, условиям ортогональности и квазиконформного подобия, проверяя выполнение неравенства

$$\left|D^{(k+1)} - 1\right| < \varepsilon_*, \quad \left|D_{i,j}^{(k+1)} - D_{i,j}^{(k)}\right| < \varepsilon, \tag{10}$$

где $D_{i,j} = \dfrac{\sqrt{\left(x_{i+1,j+1}-x_{i,j}\right)^2+\left(y_{i+1,j+1}-y_{i,j}\right)^2}}{\sqrt{\left(x_{i,j+1}-x_{i+1,j}\right)^2+\left(y_{i,j+1}-y_{i+1,j}\right)^2}}$ – отношение длин диагоналей четырехугольной криволинейной области исследуемого образца; $D = \dfrac{1}{(m+1)(n+1)} \sum\limits_{i,j=0}^{m,n} D_{i,j}$, $\varepsilon > 0$, $\varepsilon_* > 0$.

Условиями окончания расчета являются

$$\max_{x_{i,j},\, y_{i,j} \in \partial G_z} \left(\left|x_{i,j}^{(k+1)} - x_{i,j}^{(k)}\right|, \left|y_{i,j}^{(k+1)} - y_{i,j}^{(k)}\right| \right) < \varepsilon, \quad \left|Q^{(k+1)} - Q^{(k)}\right| < \varepsilon. \tag{11}$$

Эксперимент, результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования выбраны ПВХ марки С-65 и ПВБ марки ПШ [5]. Образцы готовили в T–p-режиме при T = 393 K и p = 10.0 MPa. Температурную зависимость λ и C_p определяли с помощью модифицированных установок ИТ-λ-400 и ИТ-С-400 при T = 3427–1000°C [5] и скорости нагрева образцов v = 3 deg/min. В качестве наполнителя использовали высокодисперсный вольфрам W с диаметром частиц (5–7)$\cdot 10^{-6}$ m.

Описанный выше алгоритм численного решения сформулированной задачи реализован в виде пакета программ для ПК, а расчетные и экспериментальные значения $\lambda(x, y, T)$ и $C_p(x, y, T)$ систематизированы в виде табл. 1. С учетом (4), (5) и (9) получаем

$$C_p(x,y,T) = \frac{\int\limits_{(l)}\int\limits_{(T)} \lambda(x,y,T)\mathrm{d}l(x,y)\mathrm{d}T}{mv} \tag{12}$$

(где m – масса образца).

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные значения λ и C_p для ПВХ и ПВБ

Образец	T, K	λ, J·m^{-1}·s^{-1}·K^{-1}		$C_p\cdot 10^3$, J·kg^{-1}·K^{-1}	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
ПВХ	293	–	0.150	0.96	0.96
	303	0.151	0.156	1.00	0.98
	313	0.157	0.160	1.12	1.10
	323	0.162	0.161	1.16	1.15
	333	0.171	0.168	1.20	1.26
	343	0.173	0.171	1.22	1.28
	353	0.164	0.169	1.35	1.36
	363	0.161	0.166	1.51	1.60
	373	0.159	0.162	1.53	1.55
ПВБ	293	0.210	0.210	1.20	1.20
	303	0.213	0.215	1.30	1.26
	313	0.230	0.225	1.40	1.36
	323	0.237	0.235	1.44	1.47
	333	0.240	0.240	1.42	1.45
	343	0.235	0.230	1.44	1.47
	353	0.227	0.230	1.48	1.48
	363	0.215	0.220	1.50	1.52
	373	0.190	0.200	1.47	1.50

Характер температурной зависимости величины теплоемкости исследуемых материалов можно представить как

$$C_p(x,y,T) = \begin{cases} C_1(x,y,T) = C_0 + aT, \ T < T_c, \\ C_2(x,y,T) = C_1(x,y,T)\exp\{\alpha(T - T_c)\}, \ T_c \le T < T_{\max}, \\ C_2(x,y,T) + \xi T, \ T > T_{\max}, \end{cases}$$

где для ПВХ: $C_0 = C_p(293\text{ K}) = 0.96\cdot 10^3$ J·kg^{-1}·K^{-1}, $a = 8.0\cdot 10^{-4}$ J·kg^{-1}·K^{-2}, α = = $2.0\cdot 10^{-3}$ K^{-1}, $\xi = 3.0\cdot 10^{-3}$ J·kg^{-1} K^{-2}, T_c = 359 K;

для ПВБ: $C_0 = C_p(293\text{ K}) = 1.20\cdot 10^3$ J·kg^{-1}·K^{-1}, $a = 1.2\cdot 10^{-4}$ J·kg^{-1}·K^{-2}, α = = $3.0\cdot 10^{-3}$ K^{-1}, $\xi = 6.0\cdot 10^{-3}$ J·kg^{-1} K^{-2}, T_c = 330 K.

Зависимость величины λ от температуры рассчитывали согласно (9) в области 293 K < T_{max} и интерполировали по формуле Симпсона–Лагранжа [7] к виду

$$\lambda(x, y, T) = \lambda_0 + AT + BT^2, \tag{13}$$

где для ПВХ: λ_0(293 K) = 0.150 $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$, $A = 1.36 \cdot 10^{-4}$ $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-2}$, $B = -0.200 \cdot 10^{-6}$ $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-3}$;

для ПВБ: λ_0(293 K) = 0.210 $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$, $A = 7.00 \cdot 10^{-4}$ $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-2}$, $B = -0.460 \cdot 10^{-6}$ $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-3}$.

В предположении о статистическом распределении направлений валентных связей и пропорциональности λ всей полимерной сетки значению λ ван-дер-ваальсовых связей проведен расчет зависимости величины коэффициента теплопроводности системы от внешнего давления в T–p-режиме согласно соотношению [9]:

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\frac{d\lambda}{dT}\right) = -5.8\Delta\alpha,$$

где $\Delta\alpha$ – объемный коэффициент теплового расширения [5].

В табл. 2 представлены результаты зависимости λ ПВБ-систем при T = 313 K от величины давления прессования. В области давлений до 120 MPa наблюдается некоторый рост теплопроводности, а при давлении 200 MPa величина λ достигает минимального значения для всех систем. С увеличением содержания наполнителя глубина минимума λ растет, смещаясь в область более низких давлений.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения λ для ПВБ-систем с различным содержанием наполнителя W (T = 313 K)

W, %	λ, $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$	p, MPa				
		10	60	120	200	300
30	Эксперимент	0.9	0.9	1.0	0.6	0.8
	Теория	0.9	0.9	1.0	0.7	0.9
10	Эксперимент	0.7	0.7	0.8	0.5	0.6
	Теория	0.7	0.7	0.8	0.4	0.5
5	Эксперимент	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4
	Теория	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5
0	Эксперимент	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
	Теория	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3

Таким образом, предложенный метод позволяет исследовать действие внешних силовых и температурных полей на кинетические свойства изотропных тел при хорошем соответствии экспериментальных и теоретических результатов.

1. *А.В. Лыков*, Теория теплопроводности, Высшая школа, Москва (1967).
2. *H.S. Carslaw, J.G. Jaeger*, Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press, Oxford (1963).
3. *Г.И. Марчук*, Методы вычислительной математики, Наукова думка, Киев (1980).
4. *А.Я. Бомба, С.С. Каштан*, Вісник Львівського національного університету. Серія: Прикладна математика **2**, 3 (2000).
5. *Б.С. Колупаев*, Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем, Вища школа, Львов (1980).
6. *С.Я. Френкель, И.М. Цыгельный, Б.С. Колупаев*, Молекулярная кибернетика, Свит, Львов (1990).
7. *А.Л. Фрадков*, УФН **175**, 113 (2005).
8. *А.Я. Бомба*, Волинський математичний вісник **7,** 17 (2000).
9. *Ю.К. Годовский*, Теплофизические методы исследования полимеров, Химия, Москва (1976).

A.Ya. Bomba, S.S Kashtan, V.V. Klepko, B.B. Kolupaev, E.V. Lebedev

INVESTIGATION OF KINETIC PROPERTIES OF ISOTROPIC MEDIA BY THE QUASICONFORMAL MAPPING METHOD

An algorithm of calculation of isotropic-media kinetic properties by the quasiconformal mapping method has been developed. Experimental and calculated data on the dependence of thermophysical characteristics on pressure and temperature have been compared for the case of systems based on flexible linear polymers.