

ЛИНЕЙНАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

В. А. МИХЕЕВ¹, В. Ш. СУЛАБЕРИДЗЕ², В. Д. МУШЕНКО²

¹ Балтийский государственный технический университет „ВОЕНМЕХ“ им. Д. Ф. Устинова,
190005, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vladislav-miheev@mail.ru

² Общество с ограниченной ответственностью „СТОЛП“, 195197, Санкт-Петербург, Россия

Предложен метод конструирования формулы для оценок эффективной теплопроводности композиций на основе полимерных связующих (силикон, полиуретан, эпоксидная смола) с порошковыми теплопроводными диэлектрическими наполнителями (кварц, корунд, нитрид алюминия, карбид кремния и их парные комбинации). Метод основан на обобщении экспериментальных данных, расчетно-экспериментальном определении эффективной теплопроводности агрегатов наполнителей и поиске обобщенного эмпирического коэффициента в формуле, аналогичной формуле Бургера. Сконструированная с учетом ранее выявленных закономерностей при исследованиях трехкомпонентных смесей и статистическом моделировании их эффективной теплопроводности формула модифицирована с целью обеспечить условия выполнения трех предельных переходов. Предложена степенная зависимость эмпирического коэффициента формулы от отношения теплопроводности наполнителя к теплопроводности связующего. Результаты расчетов по предложенной формуле в 95 % случаев отличались от интерполяционных значений эффективной теплопроводности на ± 20 %.

Ключевые слова: теплопроводность, дисперсный материал, полимерное связующее, моделирование, линейная модель

Анализу теплопроводности гетерогенных смесей посвящено множество публикаций, что объясняется сложностью проблемы, появлением новых, в том числе наноструктурированных материалов, расширением областей применения гетерогенных структур [1—5]. Теоретическое описание явлений переноса в твердых телах, жидких и газообразных средах базируется на сходстве основополагающих уравнений [1, 6, 7].

Исходными данными для расчетов теплопроводности гетерогенного материала по теоретическим моделям являются как характеристики компонентов, так и свойства и структура материала — теплопроводность, размеры частиц, шероховатость поверхности твердых частиц, плотность, степень черноты (при рассмотрении механизма переноса тепла излучением), площадь контакта частиц, тепловое сопротивление контакта, а также температура и влажность среды, в которой материал применяется, и др. [1, 7 — 11]. Расчетным моделям присущи существенные упрощения. Разработка более детальных моделей переноса тепла в гетерогенных материалах приводит к серьезному усложнению расчетных формул, но, как правило, не избавляет от необходимости введения допущений и эмпирических коэффициентов [9]. Собственно, этим в основном и объясняются продолжающиеся экспериментальные исследования новых композиций, равно как и поиск корректных моделей описания их свойств.

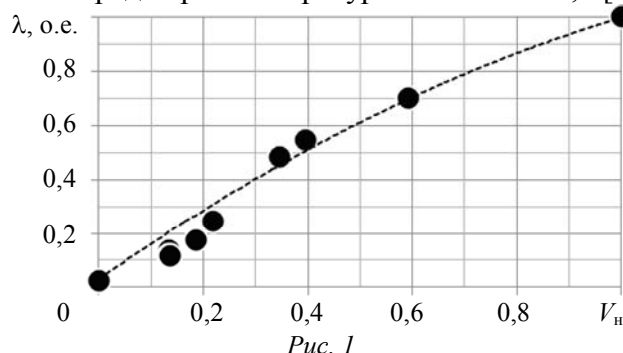
В работе [11] показана возможность применения линейных моделей для приближенных оценок эффективной теплопроводности трехкомпонентных смесей для широкого диапазона содержаний порошковых наполнителей. Это позволяет для практических оценок использовать простые расчетные модели, например, формулу Бургера для сферических частиц [8]:

$$\lambda = \frac{V_{\text{св}} \lambda_{\text{св}} + c V_{\text{н}} \lambda_{\text{н}}}{V_{\text{св}} + c V_{\text{н}}}, \quad (1)$$

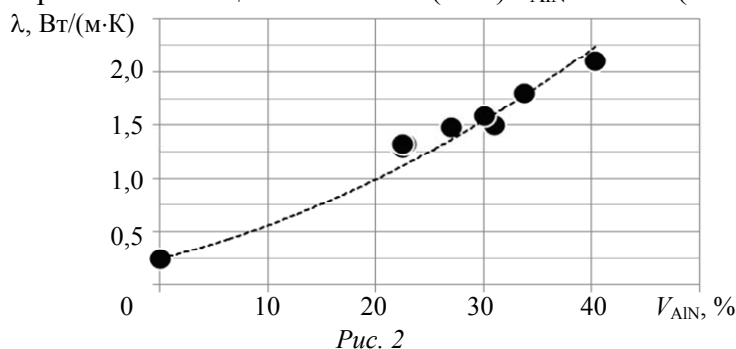
где λ , $\lambda_{\text{св}}$, $\lambda_{\text{н}}$ — теплопроводность материала, связующего и наполнителя соответственно; $V_{\text{св}}$, $V_{\text{н}}$ — объемное содержание связующего и наполнителя в материале соответственно; c — эмпирический коэффициент.

Входящий в формулу (1) коэффициент c — эмпирический, что существенно сужает область ее применения. Однако при выявлении закономерных связей значения этого коэффициента с характеристиками компонентов, используемых в формуле, она становится более универсальной.

Первоначально, формула (1) была применена для описания теплопроводности смесей „твердые частицы в воздушной среде“ [10]. На рис. 1 приведена обобщенная зависимость $\lambda(V_{\text{н}})$, демонстрирующая сравнение расчетных (штриховая кривая) и экспериментальных (точки) данных по теплопроводности дисперсной смеси из стеклянных микросфер при свободной засыпке в воздушной среде при температуре 25 °С и $c = 1,5$ [10].



При малых значениях $V_{\text{н}}$ микросфер ($<0,25$) лучшая сходимость достигается при $c=1,2$. При свободной засыпке микросфер фазу наполнителя (сферы) нельзя считать изолированной, скорее наоборот, именно среду (воздух) можно отнести к изолированной фазе. Если учесть, что в исследованиях использованы полые и микропористые сферы, то структуру такого материала можно считать близкой к ячеистой. В этом случае такая структура из микросфер обеспечивает значительное влияние на эффективную теплопроводность засыпки, что и отражает высокое значение коэффициента c : при более высоких значениях c вклад теплопроводности твердой фазы в теплопроводность смеси больше, а при малых — меньше. Это подтверждают и проведенные авторами исследования материалов с непрерывной фазой связующего и изолированной фазой наполнителя, в которых сходимость расчетов по формуле Бургера и экспериментальных результатов достигается при $c \ll 1$ (рис. 2). На рис. 2 представлен результат сравнения экспериментов (точки) с расчетом (штриховая кривая) по формуле (1) при $c=0,065$ и теплопроводности агрегатов частиц наполнителя (AlN) $\lambda_{\text{AlN}}=48$ Вт/(м·К) при 20 °С.



Расчеты, проведенные по формуле (1) для различных наполнителей и связующих, подтверждают предполагаемый характер зависимости коэффициента c от отношения $\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{св}}$

в широком диапазоне значений эффективной теплопроводности λ гетерогенной смеси и объемного содержания наполнителя V_n .

Значения коэффициента c в формуле (1) для различных двухфазных композиций на основе силикона СКТН марки А, полиуретана Сурэл-7 и эпоксидной смолы ЭД-20 с одним из наполнителей SiO_2 , Al_2O_3 , AlN , SiC приведены в таблице.

Связующее	Наполнитель	λ_n^* Вт/(м·К)	$\lambda_{св}$ Вт/(м·К)	$\lambda_n/\lambda_{св}$	c	λ Вт/(м·К)	$V_n, \%$
СКТН марки А	SiO_2 (плавленные стеклянные сферы)	1,38	0,24	5,75	0,5	0,24—0,8	0—60
	SiO_2 (порошок)	7/10	0,24	29/42	0,15/0,09	0,24—1,6	0—70
	Al_2O_3 (порошок)	11/14	0,24	46/58	0,1/0,085	0,24—1,2	0—50
	AlN (серый порошок)	18/23	0,24	75/96	0,08/0,06	0,24—2,0	0—60
	AlN (белый порошок)	48/55	0,24	200/229	0,65/0,06	0,24—2,3	0—40
	SiC (порошок)	21/25	0,24	88/104	0,08/0,065	0,24—1,5	0—45
Сурэл-7	SiO_2 (порошок)	8/10	0,40	20/25	0,15/0,12	0,4—1,2	0—45
	Al_2O_3 (порошок)	8/13	0,44	18/30	0,19/0,11	0,44—1,0	0—30
	AlN (серый порошок)	39/42	0,4	98/105	0,08/0,075	0,4—1,3	0—25
	AlN (белый порошок)	32/38	0,40	80/95	0,08/0,07	0,4—1,3	0—27
	SiC (порошок)	11/17	0,40	28/43	0,15/0,10	0,4—1,2	0—30
ЭД-20	SiO_2 (порошок)	8/10	0,25	32/40	0,13/0,10	0,25—0,9	0—40
	Al_2O_3 (порошок)	11/15	0,25	44/60	0,10/0,09	0,25—0,8	0—35
	AlN (белый порошок)	33/40	0,25	132/160	0,08/0,06	0,25—1,0	0—25
	SiC (порошок)	20/25	0,25	80/100	0,09/0,07	0,25—1,3	0—40
Значения предельного перехода:				1	1		

Примечание. Эффективные значения теплопроводности наполнителя определены при приближении расчетов по формулам Оделевского (меньшее значение) и Миснара (большее значение) к экспериментальным данным, полученным по приведенной в работе [11] методике.

При исследованиях трехкомпонентных смесей и статистическом моделировании их эффективной теплопроводности [11] были выявлены закономерные связи коэффициентов K_i , K_j при переменных объемных долях первого (V_1) и второго (V_2) наполнителей соответственно с их свойствами.

Сконструированная с учетом этих закономерностей формула для расчета эффективной теплопроводности трехкомпонентных смесей в линейном приближении имеет следующий вид:

$$\lambda[V_{св} + c(V_1 + V_2)] = \lambda_{св} \frac{\rho_0 C_0}{\rho_{св} C_{св}} V_{св} + c \left[\lambda_1 \frac{\rho_0 C_0}{\rho_1 C_1} V_1 + \lambda_2 \frac{\rho_0 C_0}{\rho_2 C_2} V_2 \right]; \quad (2)$$

$$\rho_0 = \rho_{св} V_{св} + \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2,$$

$$C_0 \rho_0 = C_{св} \rho_{св} V_{св} + C_1 \rho_1 V_1 + C_2 \rho_2 V_2,$$

где λ_1 , λ_2 — теплопроводность первого и второго наполнителей соответственно; ρ_0 , $\rho_{св}$, ρ_1 , ρ_2 — плотность смеси, связующего и наполнителей соответственно; C_0 , $C_{св}$, C_1 , C_2 — массовая удельная теплоемкость материала, связующего и наполнителей.

Результат сравнения оценок коэффициентов c в формулах (1) и (2) показан на рис. 3, здесь R^2 — коэффициент достоверности аппроксимации. По формуле (1) рассчитывались двухкомпонентные композиции, а по формуле (2) — трехкомпонентные при $V_n = 10 \dots 60 \%$. В обоих случаях значения c подбирались так, чтобы расчеты совпадали с экспериментальными данными, описываемыми интерполяционными уравнениями (см. таблицу и работу [9]).

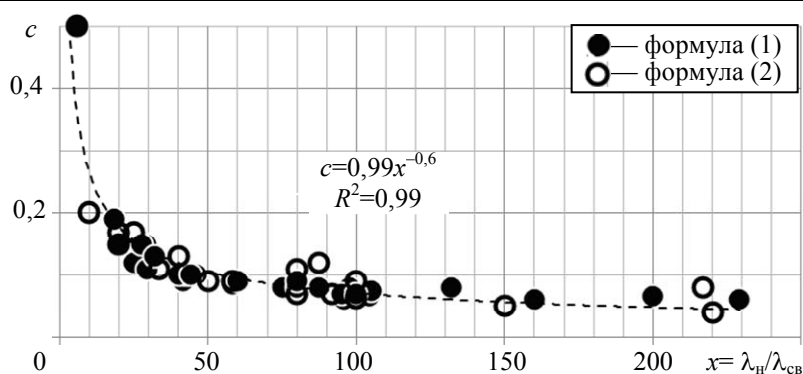


Рис. 3

Анализ приведенных на рис. 3 данных показывает практическое совпадение коэффициентов c в формулах (1) и (2) и их зависимость от отношения $\lambda_n/\lambda_{св}$. Совокупность этих зависимостей можно расценивать как проявление общих закономерностей изменения эффективной теплопроводности гетерогенной системы от объемного содержания наполнителя. Как показано в работе [11], в рамках линейной модели возможно дальнейшее упрощение формулы (2) путем исключения отношений $(\rho_0 C_0)/(\rho_i C_i)$, что незначительно повлияет на расчетные значения эффективной теплопроводности. После упрощения формула (2) примет следующий вид:

$$\lambda[V_{св} + c(V_1 + V_2)] = \lambda_{св}V_{св} + c[\lambda_1V_1 + \lambda_2V_2]. \quad (3)$$

В такой форме выражение (3) практически повторяет формулу Бургера, но записанную для композиции с двумя наполнителями. По всем приведенным в работе [11] композициям результаты расчетов по формуле (3) в 95 % случаев отличались от интерполяционных значений эффективной теплопроводности на ± 20 %. При этом коэффициент c рассчитывался по формуле $c = (\lambda_n/\lambda_{св})^{-0.65}$. Введение зависимости $c = f(\lambda_n/\lambda_{св})$ отличает предложенные формулы от исходной формулы Бургера.

Формула (3), таким образом, вполне применима для практических расчетов эффективной теплопроводности двух- и трехкомпонентных композиций. Однако следует иметь в виду, что на практике (не в модельных экспериментах) агрегация и агломерация частиц наполнителя существенно влияют на его эффективную теплопроводность, которую можно оценить при расчетно-экспериментальных исследованиях композиций с одним наполнителем, как предложено в работе [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Missenard A. Conductivite thermique des solides, liquides, gaz et de leurs melanges. Paris: Editions Eyrolles, 1965.
2. Chen H., Ginzburg V. V., Yang J., Yang Y., Liu W., Huang Y., Du L., Chen B. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications // Progress in Polymer Science [Электронный ресурс]: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670016000216>>.
3. Gao B. Z., Xua J. Z., Pengc J. J., Kanga F. Y., Dua H. D., Lia J., Chianga S. W., Xua C. J., Hua N., Ninga X. S. Experimental and theoretical studies of effective thermal conductivity of composites made of silicone rubber and Al_2O_3 particles // Thermochimica Acta. 2015. Vol. 614, N 20. P. 1—8.
4. Agrawal A., Satapathy A. Mathematical model for evaluating effective thermal conductivity of polymer composites with hybrid fillers // Intern. J. of Thermal Sciences. 2015. Vol. 89, N 3. P. 203—209.
5. Xua J., Gaoa B., Dua H., Kanga F. A statistical model for effective thermal conductivity of composite materials // Intern. J. of Thermal Sciences. 2016. Vol. 104. P. 348—356.
6. Орлов А. И. Обобщенная проводимость гетерогенных сред и стержневых систем: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Обнинск, 2009.
7. Эдвабник В. Г. К теории обобщенной проводимости смесей // Современные проблемы науки и образования. 2015. Вып. 1 (ч. 2) [Электронный ресурс]: <<http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=19855>>.

8. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: Физматгиз, 1962.
9. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974.
10. Сулаберидзе В. Ш. Эффективность применения наполнителя из полых стеклянных микросфер для повышения качества теплоизоляции зданий. СПб: БГТУ „Военмех“, 2014.
11. Михеев В. А., Сулаберидзе В. Ш., Мушенко В. Д. Моделирование теплопроводности трехкомпонентных композиций // Изв. вузов. Приборостроение. 2016. Т. 59, № 7. С. 584—591.

Сведения об авторах

- Владислав Александрович Михеев** — соискатель; БГТУ „ВОЕНМЕХ“ им. Д. Ф. Устинова, кафедра инжиниринга и менеджмента качества; преподаватель; АО „Северный пресс“; инженер конструктор 2-й категории; E-mail: vladislav-miheev@mail.ru
- Владимир Шалвович Сулаберидзе** — д-р техн. наук; ООО „СТОЛП“
- Василий Дмитриевич Мушенко** — канд. хим. наук; ООО „СТОЛП“; генеральный директор

Рекомендована кафедрой
инжиниринга и менеджмента качества

Поступила в редакцию
25.07.16 г.

Ссылка для цитирования: Михеев В. А., Сулаберидзе В. Ш., Мушенко В. Д. Линейная модель теплопроводности дисперсных материалов на основе полимерных связующих // Изв. вузов. Приборостроение. 2017. Т. 60, № 3. С. 275—279.

LINEAR MODEL FOR THERMAL CONDUCTIVITY OF DISPERSED MATERIALS BASED ON POLYMER BINDER

V. A. Mikheev¹, V. Sh. Sulaberidze², V. D. Mushenko²

¹ D. F. Ustinov Baltic State Technical University VOENMEH, 190005, St. Petersburg, Russia
E-mail: vladislav-miheev@mail.ru

² LLC STOLP, 195197, St. Petersburg, Russia

A method of constructing a formula for effective thermal conductivity of composites based on polymer binder (silicone, polyurethane, epoxy) with powder thermally conductive dielectric fillers (quartz, corundum, aluminum nitride, silicon carbide and their paired combinations) is proposed. The method is based on generalization of experimental data, calculation and experimental determination of effective thermal conductivity of aggregates of fillers, and the search of a generalized empirical coefficient in the formula analogous to the Burger formula. Designed to meet previously identified patterns in studies of three-component mixtures and statistical modeling of their effective thermal conductivity, the formula is modified to ensure the conditions of the three limit transitions. For the empirical coefficient in the formula, a power-law dependence from relationship of the thermal conductivity of the filler to the thermal conductivity of the binder is proposed. The results of calculations of effective thermal conductivity with the proposed formula in 95% of cases differ for $\pm 20\%$ from interpolation values.

Keywords: thermal conductivity, particulate material, polymer binder, modeling, linear model

Data on authors

- Vladislav A. Mikheev** — Applicant; D. F. Ustinov Baltic State Technical University VOENMEH, Department of Engineering and Quality Management; Lecturer; NORD-PRESS; Design Engineer of the 2nd Category;
E-mail: vladislav-miheev@mail.ru
- Vladimir Sh. Sulaberidze** — Dr. Sci.; STOLP LLC.
- Vasily D. Mushenko** — PhD; STOLP LLC.; Director General

For citation: Mikheev V. A., Sulaberidze V. Sh., Mushenko V. D. Linear model for thermal conductivity of dispersed materials based on polymer binder // Journal of Instrument Engineering. 2017. Vol. 60, N 3. P. 275—279 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2017-60-3-275-279