

Д. П. ВОЛКОВ, М. В. УСПЕНСКАЯ

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Представлены результаты расчета теплопроводности полимерных материалов с наполнителем из стеклянных микрошариков. Показано, что повышение концентрации наполнителя приводит к росту теплопроводности композиции. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: полимерные композиции, структура, модель, теплопроводность.

Широкое использование уретановых эластомеров для получения конструкционных изделий требует введения в исходные матрицы наполнителей, существенно повышающих их эксплуатационные и технологические свойства. В качестве наполнителей при производстве изделий из литевых полимеров часто используются стеклянные микрошарики (СМШ).

Для расчета теплофизических свойств известных наполненных полимеров (компаундов) и разработки новых компаундов с заданными теплофизическими свойствами необходимо знать зависимость между эффективной теплопроводностью наполненной композиции, свойствами ее компонентов и их концентрацией. Эта зависимость может быть получена теоретически на основании анализа процесса переноса тепла в компаундах, если последние представить в виде гетерогенной системы с определенной структурой.

Обычно структура компаунда и его свойства изучаются на модели с неконтактирующими вкраплениями наполнителя [1] или на модели зернистой системы с постоянно контактирующими частицами (цепочечная структура) [2].

Структура компаунда меняется в зависимости от концентрации наполнителя. При низких концентрациях вероятность контакта между частицами мала, с увеличением концентрации она монотонно повышается, образуя в системе непрерывные пространственные цепочки. Такую систему можно описать двухслойной моделью с ограниченно хаотическим распределением компонентов [3].

Будем считать (для упрощения) все частицы наполнителя микрошариками одного диаметра. Если вокруг сферы (частицы) описать тело, например куб, и считать, что куб заполнен веществом с некоторой эффективной теплопроводностью λ_k , то можно рассматривать процесс переноса тепла на примере двухкомпонентной модели, состоящей из плотно уложенных (без пустот) кубов двух типов: кубов с теплопроводностью λ_2 материала связующего компонента и кубов с теплопроводностью λ_k (см. рисунок, а).

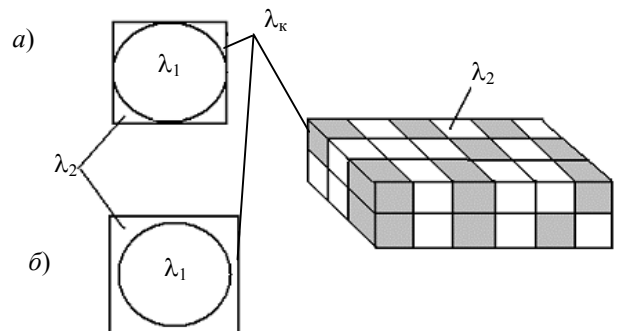
Опуская вывод расчетной формулы, запишем выражение для теплопроводности λ_k , полученное с помощью приема адиабатического дробления:

$$\lambda_k = \lambda_2 \left[0,215 + \frac{1,57}{1-\nu} \left(\frac{1}{1-\nu} \ln \frac{1}{\nu} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

где $\nu = \lambda_2 / \lambda_1$; λ_1 — теплопроводность зерен наполнителя.

Теплопроводность компаунда — как гетерогенной системы — определяется выражением

$$\lambda = \lambda_k (m'_1)^2 + 4m'_1 m'_2 \frac{\lambda_k \lambda_2}{\lambda_k + \lambda_2} + \lambda_2 (m'_2)^2, \quad (2)$$



где m'_2 — объемная концентрация связующего, не вошедшего в кубы; m'_1 — объемная концентрация кубов, связанная с объемной концентрацией наполнителя (частиц) m_1 зависимостью

$$m'_1 = \frac{m_1}{1-0,476} \approx 1,91m_1, \quad m'_2 = 1-m'_1. \quad (3)$$

Здесь объемная концентрация полимера внутри куба принята равной $m_2 \approx 0,476$. Такая модель позволяет рассчитать теплофизические свойства компаунда с наполнителем, занимающим до 52,4 % объема компаунда в целом (практически предельно возможное значение объемной концентрации наполнителя).

Любая наполненная пластическая масса состоит из трех компонентов: наполнитель — межфазный слой (МФС) — связующее (полимер). В состав МФС входят: адсорбционный слой полимера, поверхностный слой наполнителя, изменившийся под действием полимера, продукт возможного химического взаимодействия наполнителя и полимера [4]. Толщина МФС в основном определяется толщиной адсорбционного слоя. Плотность полимерной части (МФС + связующее) возрастает [5] (уменьшается [6]) с увеличением доли наполнителя. В работах [5, 6] показано, что плотность МФС отличается от плотности полимерной части примерно на 10—15 %. Если предположить (в грубом приближении), что теплопроводность МФС изменяется прямо пропорционально его плотности, то при исходной теплопроводности полимера $\lambda_2 = 0,2$ Вт/(м·К) теплопроводность МФС (при увеличении плотности на 15 %) будет составлять $\lambda_{\text{МФС}} = 0,23$ Вт/(м·К), что практически не отразится на эффективной теплопроводности полимерной композиции в целом. Поэтому в расчетах примем теплопроводность МФС равной теплопроводности полимера λ_2 .

Обращает на себя внимание тот факт, что даже существенное изменение теплопроводности наполнителя (в десятки раз) при одинаковой его концентрации незначительно изменяет теплопроводность полимерной композиции. Последнее можно объяснить тем, что пространственные структуры в суспензиях образуются вандерваальсовыми силами сцепления, связывающими частицы через тонкие остаточные прослойки жидкой среды, в частности полимера. Тогда наполненные полимеры можно рассматривать как систему, состоящую из частиц твердого тела с тонкими полимерными прослойками на поверхности (см. рисунок, б) [7].

Выражение (1) для расчета λ_k в этом случае примет следующий вид:

$$\lambda_k = \lambda_2 \left[0,215 \frac{1+9,33h}{1+3h} + \frac{1,57}{(1+2h)(1-\nu)} \left(\frac{1+h}{1-\nu} \ln \frac{1+h}{h+\nu} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

где $h = \bar{h}/r$ — относительная толщина полимерной прослойки; \bar{h} — толщина полимерной прослойки; r — средний радиус частиц наполнителя; при $h=0$ уравнение (4) принимает вид (1).

Теплопроводность компаунда как гетерогенной системы определяется выражением (2). Объемная концентрация кубов m'_1 в выражении (2) в этом случае связана с концентрацией m_1 наполнителя зависимостью

$$m'_1 = \frac{1+3h}{1-0,476} m_1 = 1,91(1+3h)m_1.$$

По формуле (4) можно рассчитать теплопроводность компаунда при различных диаметрах (D) наполнителя. При больших размерах частиц наполнителя, т.е. при $r/\bar{h} > 1000$, и не большом отличии в теплопроводности компонентов ($\lambda_1/\lambda_2 < 100$) целесообразно при расчете теплопроводности пользоваться формулами (1)—(3).

Расчеты коэффициента теплопроводности на основе данной модели по приведенным формулам проводились на полиуретановых олигомерах марок СКУ-ПФЛ-100, СКУ-ППЛ-65 и СКУ-7Л. В качестве наполнителей использовались стеклянные микрошарики диаметром

$D \leq 100$ мкм. Массовая концентрация наполнителей в композите изменялась в пределах 5—60 %. Сопоставление расчетных (λ_p) и экспериментальных (λ_s) [8] значений теплопроводности наполненных полимеров приведено в таблице.

Температура, °С	Теплопроводность композита, Вт/(м·К)											
	СКУ-ПФЛ-100, СМШ — 5 %		СКУ-ПФЛ-100, СМШ — 20 %		СКУ-ПФЛ-100, СМШ — 60 %		СКУ-ППЛ-65, СМШ — 60 %		СКУ-7Л, СМШ — 10 %		СКУ-7Л, СМШ — 60 %	
	λ_p	λ_s	λ_p	λ_s	λ_p	λ_s	λ_p	λ_s	λ_p	λ_s	λ_p	λ_s
50	0,146	0,143	0,170	0,161	0,279	0,277	0,232	0,234	0,158	0,160	0,317	0,310
75	0,152	0,150	0,176	0,169	0,291	0,282	0,243	0,250	0,165	0,169	0,336	0,320
100	0,157	0,159	0,183	0,180	0,307	0,297	0,255	0,265	0,172	0,179	0,357	0,331
125	0,161	0,168	0,189	0,188	0,328	0,315	0,272	0,285	0,177	0,190	0,380	0,353
150	0,167	0,176	0,196	0,201	0,343	0,327	0,281	0,310	0,183	0,200	0,392	0,366

Анализ таблицы показывает, что при увеличении температуры наблюдается увеличение теплопроводности композиций независимо от их состава. Повышение концентрации наполнителя, обладающего большей теплопроводностью, чем полимерная матрица, приводит к увеличению теплопроводности композиции. Результаты расчета показывают хорошее качественное и количественное совпадение с экспериментальными данными. Относительная погрешность не превышает 9 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // ЖТФ. 1951. Т. 21, вып. 6. С. 667—685.
2. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974.
3. Заричняк Ю. П., Лисенко Т. А. Исследование теплофизических свойств двойных твердых растворов титана, циркония и гафния // Изв. вузов СССР. Приборостроение. 1976. Т. 19, № 5. С. 117—123.
4. Сагалаев Г. В., Симонов-Емельянов И. Д. Оценка свойств межфазного слоя в наполненных полимерных системах // Пластические массы. 1973. № 2. С. 48—52.
5. Тростянская Е. Б. Отверждение наполненных пластмасс // Изделия из пластмасс с заданными свойствами. М.: МД НТП, 1972. С. 18—26.
6. Рафигов М. Н., Гузев В. В., Мальшева Г. П. Об оценке толщины полимерного слоя, адсорбированного наполнителем // Высокомолекулярные соединения. 1971. Т. 13(А), № 11. С. 2625—2626.
7. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
8. Волков Д. П., Кулиева Л. А., Успенская М. В., Токарев А. В. Исследование теплопроводности полимерных композиционных материалов // Изв. вузов. Приборостроение. 2009. Т. 52, № 1. С. 75—77.

Сведения об авторах

Дмитрий Павлович Волков

— канд. техн. наук, доцент; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга;
E-mail: dpv@grv.ifmo.ru

Майя Валерьевна Успенская

— д-р техн. наук, профессор; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра физики и техники оптической связи;
E-mail: mv_uspenskaya@mail.ru

Рекомендована кафедрой компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга

Поступила в редакцию 07.12.09 г.