

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ – ФТОРОПЛАСТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ПОРОШКОВЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Ю.П. Заричняк, доктор физико-математических наук, профессор.
Санкт-Петербургский национальный университет информационных технологий, механики и оптики.

В.А. Иванов, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.
Институт физико-технических проблем Севера, Сибирское отделение Российской академии наук, г. Якутск.

Н.Н. Романов, кандидат технических наук, доцент.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Рассмотрены возможности аналитических методов теории обобщенной проводимости для интерполяции и экстраполяции результатов измерений и прогнозирования эффективной теплопроводности композиционных материалов – фторопластов с различными порошковыми наполнителями.

Ключевые слова: наполнитель, эффективная теплопроводность, композиционные материалы, концентрация, плотность

ANALYTICAL ESTIMATIONS OF THE EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY OF COMPOSITE MATERIALS – TEFLON WITH VARIOUS POWDER FILLERS

Yu.P. Zarichnyak. Saint-Petersburg national research university of information technologies, mechanics and optics.

V.A. Ivanov. Institute of physical and technical problems of the North, Siberian branch of the Russian academy of sciences, Yakutsk.

N.N. Romanov. Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The possibilities of analytical methods of the theory of generalized conductivity for the interpolation and extrapolation of the results of measurement and prediction of effective thermal conductivity of composite materials – teflon with various powder fillings.

Keywords: filler, heat conduction, composite material, concentration, density

В области разработки моделей структур композиционных материалов и методик расчета теплопроводности композитов опубликовано большое число зарубежных [1–5] и отечественных [6–13] работ. К числу основных параметров, определяющих эффективную теплопроводность композита, отнесены следующие основные факторы: теплопроводность и объемная доля компонентов; форма и размеры частиц наполнителя, равномерность распределения наполнителя; монодисперсность или полидисперсность наполнителя.

Одной из наиболее ранних можно считать формулу Релея [1] для теплопроводности двухкомпонентной смеси с шарообразным наполнителем:

$$\frac{\lambda_K}{\lambda_1} = \frac{2\lambda_1 + \lambda_2 - 2m(\lambda_1 - \lambda_2)}{2\lambda_1 + \lambda_2 + m(\lambda_1 - \lambda_2)},$$

где λ_K , λ_1 , λ_2 – соответственно коэффициенты теплопроводности композиции, матрицы и наполнителя; m – объемное содержание наполнителя.

Оделевский В.И. [6], используя метод электроанalogии, получил соотношение для расчета теплопроводности композиционного материала при хаотическом распределении не контактирующих изомерных частиц:

$$\frac{\lambda_K}{\lambda_1} = 1 - m \left(\frac{1}{1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}} - \frac{1 - m}{3} \right)^{-1}. \quad (1)$$

Миснар А. [8] исследовал влияние формы частиц наполнителя и различную их ориентацию. Для кубических частиц наполнителя и теплового потока, ориентированного параллельно боковым граням куба, была предложена формула:

$$\frac{\lambda_K}{\lambda_1} = 1 + m \frac{1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}{1 - m^{1/3} \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)}. \quad (2)$$

В случае же теплового потока, ориентированного параллельно диагонали куба:

$$\frac{\lambda_K}{\lambda_1} = 1 - m^{1/3} + \frac{\sqrt{2} m^{1/3}}{2 \left(1 - m^{1/3} \right) + \sqrt{2} m^{1/3} \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}. \quad (3)$$

Проведенное А. Миснаром [8] параметрическое сопоставление эффективной теплопроводности композиций с различной формой не контактирующих частиц наполнителя и различной их ориентацией в диапазоне изменения объемной доли компонентов от 0 до 0,2–0,3 показало, что различие в расчетных значениях коэффициента теплопроводности для всех рассмотренных моделей не превышает 7,5 %. Это является очень важным результатом, так как в дальнейшем позволяет рассматривать простейшие для математического описания варианты формы и ориентации частиц наполнителя по отношению к направлению потока тепла.

Сопоставление результатов расчетов по формулам (2), (3) с измеренными значениями, приведенные в работе Н.М. Дашко, Л.Н. Новиченка, Э.А. Спорячина [14] для расплава полиэтилена с наполнителями различной химической природы, подтвердили удовлетворительную сходимостъ опытных и расчетных данных, где максимальные расхождения не превышали 15 %, а среднеквадратичные – ≤ 10 %.

При этом наполненный полимер представляется гетерогенной системой матричного типа, в котором полиэтилен образует связующую матрицу с равномерно диспергированными частицами наполнителя.

Наряду с системой, состоящей из изолированных не контактирующих вкраплений, рассмотрим систему с хаотическим распределением невытянутых частиц, описанную в работе «Теплопроводность смесей и композиционных материалов» [10]. Согласно этой модели, при малых объемных концентрациях наполнителя ($0 < m < 0,15$) образование цепочек контактирующих частиц, длина которых сопоставима с размером образца в направлении потока тепла, мало вероятно. Но, в соответствии с теорией протекания [11], начиная с пороговой («критической») объемной концентрации $0,1 < X_c < 0,2$ наполнителя она

скачкообразно увеличивается, образуя при превышении объемной концентрации наполнителя более 0,2 непрерывные пространственные цепочки.

Процесс теплопереноса в этой модели рассматривается на основании хаотической двухкомпонентной модели, состоящей из плотно уложенных двух типов кубов: кубов с теплопроводностью связующего компонента λ_1 (в рассматриваемом случае – полимерной матрицы) и кубов теплопроводностью $\lambda_{эфф}$, охватывающих частицы наполнителя с теплопроводностью λ_2 [10]:

$$\lambda_{эфф} = \lambda_1 \left[0,215 - \frac{1,57}{1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \left(\frac{1}{1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} - 1 \right) \right]. \quad (4)$$

Анализ результатов расчета показывает, что функциональная зависимость $\lambda_K = f(m)$ в широком диапазоне отношения теплопроводности наполнителя и теплопроводности полимера λ_2/λ_1 является монотонной и вогнутой к оси концентраций. Теплопроводность композита определяется выражением [13]:

$$\lambda_K = \lambda_{эфф} (m'_2)^2 + 4m'_1 m'_2 \frac{\lambda_1 \lambda_{эфф}}{\lambda_1 + \lambda_{эфф}} + \lambda_1 (m'_1)^2. \quad (5)$$

Здесь m'_1 – объемная концентрация связующего, не вошедшего в кубы, и m'_2 – объемная концентрация кубов – связаны с объемной концентрацией наполнителя m_2 соотношениями:

$$m'_2 = 1,91 \cdot m_1; \quad m'_1 = 1 - m'_2.$$

Такая модель работает до объемной концентрации наполнителя.

Если известна массовая концентрация наполнителя n_2 , то пересчитать ее в объемную, зная справочные значения плотности компонентов ρ_1 и ρ_2 , можно по формуле:

$$m_2 = \frac{1}{1 + \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{1 - n_2}{n_2}}. \quad (6)$$

Результаты расчета эффективной теплопроводности λ_K , проведенного по формулам (4) и (5) для систем с хаотическим распределением частиц наполнителя, сопоставлены с результатами расчета по модели с изолированными вкраплениями (1) и (2). Из сопоставления полученных результатов с результатами расчета систем с изолированными включениями следует, что модель с хаотическим распределением частиц учитывает возможность возникновения цепочек контактирующих частиц с ростом объемной доли наполнителей, точнее отражает структуру композита, дает более быстрый рост теплопроводности композита и лучшее соответствие с результатами измерений.

Данная модель и схема расчета эффективной теплопроводности наполненных полимеров не учитывают влияние размера частиц наполнителя на свойства композиции. Такое допущение не вносит существенной погрешности, когда размеры частиц наполнителя

находятся в обычных пределах ($100 < d < 5 \cdot 10^3$ мкм), а средние размеры невытянутых частиц наполнителя отличаются не более чем в 2–3 раза.

Если различие в размерах частиц наполнителя более значительно (5–10 раз), то при объемной концентрации дисперсного наполнителя более $m > 0,2$ структура полидисперсной системы заметно отличается от выше рассмотренных моделей, так как частицы мелкой фракции располагаются вокруг точек контакта более крупной фракции. Модель структуры полидисперсных композиционных материалов и методика расчета коэффициентов их эффективной теплопроводности предложена в работе «Моделирование структуры и расчет теплопроводности полидисперсных материалов» [15].

Следует отметить, что на коэффициент теплопроводности наполненных полимеров большое влияние оказывает структурообразование на молекулярном и надмолекулярном уровнях, обусловленное химическим составом, структурой, формой, концентрацией и размером частиц наполнителя. Однако на сегодняшний день практически отсутствуют четкие модельные представления процесса теплопереноса в наполненных полимерных системах, хотя на базе имеющегося экспериментального материала при помощи известных методов теории теплопроводности можно получить расчетные эмпирические зависимости, которые позволяют оценить в каждом частном случае значение коэффициента теплопроводности и наполненных полимерных систем.

Исследования проводились на образцах композиционных материалов, представляющих собой политетрафторэтилен (ПТФЭ), наполненный коксом КЛ-1 (ФК) и дисульфидом молибдена MoS_2 (ФМ). Материалы были изготовлены в Институте естественных наук Бурятского филиала Сибирского отделения Академии наук СССР. Для расчета эффективного коэффициента теплопроводности ПТФЭ с наполнителем из дисульфида молибдена использована модель, в которой процесс переноса тепла рассматривается на хаотической двухкомпонентной модели. Расчет ведется по формулам (4), (5) и (6).

Массовая концентрация наполнителей изменялась в диапазоне от 5 до 40 % для ФК (ФК5, ..., ФК40), от 5 до 30 % – для ФМ с шагом 5 % (ФМ5, ..., ФМ30).

В табл. 1 представлены результаты расчета пористости материалов марки ФМ и ФК, где ρ_1 – плотность исследуемого материала, найденная гидростатическим методом (Коваленко и др., 1979 г.); ρ – беспоровая плотность композита, рассчитанная по формуле:

$$\rho_2 = \rho_{\text{наполн}} \cdot m_{\text{наполн}} + \rho_{\text{ПТФЭ}} \cdot m_{\text{ПТФЭ}},$$

где $\rho_{\text{наполн}}$, $m_{\text{наполн}}$, $\rho_{\text{ПТФЭ}}$, $m_{\text{ПТФЭ}}$ – плотность и объемная концентрация наполнителя (кокс или дисульфид молибдена) и ПТФЭ соответственно.

Поры в материалах рассмотрены как изолированные включения в системе. Для композита ПТФЭ + MoS_2 влияние пористости рассчитано на трех пористых материалах ФМ5, ФМ25, ФМ30, при этом считалось, что поры имеются между зернами дисульфида молибдена (вариант MoS_2 + воздух). Результаты расчета теплопроводности материалов ФМ и ФК с учетом пор и без учета пор приведены в табл. 2, 3.

Для сравнения расчеты произведены для двух моделей, более приемлемых для данного класса материалов.

Учет влияния пористости при наполнении ПТФЭ коксом проведен в трех вариантах: 1) кокс + воздух; 2) ПТФЭ + воздух; 3) композиция + воздух. Во всех трех вариантах воздух считался как изолированное включение.

Процедура расчета сводилась к следующему: сначала рассчитывался эффективный коэффициент теплопроводности бинарной системы при вышеперечисленных вариантах 1 и 2 по формуле В.И. Оделевского (1). Кокс и ПТФЭ при расчете считались матрицей системы. Результаты расчета приведены в табл. 1, 2. Далее расчет проводился для двух моделей по формулам (1) и (5). В первом случае (вариант 1) матрицей считался ПТФЭ. Во втором случае (вариант 2) ПТФЭ + воздух.

Для расчета варианта 3 использовались данные табл. 1 для двух моделей с последующим учетом пористости. В этом случае матрицей считалась композиция ПТФЭ + кокс.

Расчет теплопроводности композиций произведен при следующих исходных данных по теплопроводности Вт/(м·К): ПТФЭ $\lambda_{ПТФЭ} = 0,270$; кокса КЛ-1; $\lambda_{\text{кокс}} = 1,50$; дисульфида молибдена $\lambda_{\text{MoS}_2} = 19,8$; воздуха $\lambda_{\text{возд}} = 0,03$; и плотности (кг/м³) ПТФЭ $\rho_{ПТФЭ} = 2182$; кокса КЛ-1 $\rho_{\text{кокс}} = 1783$; дисульфида молибдена $\rho_{\text{MoS}_2} = 4811$ кг/м³.

Сопоставление результатов расчетов с экспериментом показывает, что модель с хаотическим распределением частиц является наиболее приемлемой для материалов ФМ и ФК. Учет влияния пористости в различных вариантах табл. 4, 5 дает практически одинаковые значения коэффициента теплопроводности материала ФК. Вариант кокс + воздух более соответствует реальной системе.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений коэффициента теплопроводности, представленных в табл. 2–5, позволяет сделать вывод, что модель в виде хаотической двухкомпонентной системы достаточно достоверно описывает зависимость коэффициента теплопроводности наполненных фторопластов от концентрации. Как показывают проведенные оценки, погрешность метода, которая в значительной степени обусловлена погрешностью исходных данных, вполне удовлетворительна для инженерных расчетов.

Таблица 1. Определение пористости П наполненных фторопластов

Материал	m_{MoS_2}	$m_{ПТФЭ}$	ρ_1 , кг/м ³	ρ_2 , кг/м ³	П
Материал марки ФМ					
ФМ5	0,023	0,977	2239	2239	0,0018
ФМ10	0,048	0,952	2313	2313	–
ФМ15	0,074	0,926	2390	2390	–
ФМ20	0,102	0,898	2459	2459	–
ФМ25	0,131	0,869	2499	2499	0,011
ФМ30	0,163	0,837	2568	2568	0,016
Материал марки ФК					
ФК5	0,061	0,939	2130	2158	0,013
ФК10	0,120	0,880	2123	2134	0,005
ФК15	0,178	0,822	2077	2105	0,046
ФК20	0,234	0,766	2034	2089	0,026
ФК25	0,290	0,710	2015	2065	0,024
ФК30	0,344	0,656	1943	2053	0,053
ФК35	0,397	0,610	1809	2023	0,106
ФК40	0,449	0,551	1791	2003	0,106

Таблица 2. Теплопроводность композитов ФМ Вт/(м·К)

Материал	Массовая доля m_{MoS_2}	Теплопроводность Вт/(м·К)		
		$\lambda'_{\text{рас}} (1)$	$\lambda''_{\text{рас}} (5)$	$\lambda_{\text{экс}}$
ФМ5	0,023	0,298	0,290	0,30
ФМ10	0,048	0,310	0,312	0,32
ФМ15	0,074	0,332	0,340	0,39
ФМ20	0,102	0,358	0,375	0,39
ФМ25	0,131	0,388	0,420	0,45
ФМ30	0,163	0,420	0,470	0,47

Таблица 3. Теплопроводность композитов ФК, Вт/(м·К)

Материал	$\lambda'_{рас}$ (1)	$\lambda''_{рас}$ (5)	$\lambda_{экс}$
ФК5	0,284	0,296	0,32
ФК10	0,333	0,325	0,34
ФК15	0,367	0,357	0,40
ФК20	0,403	0,391	0,39
ФК25	0,442	0,429	0,44
ФК30	0,482	0,467	0,40
ФК35	0,523	0,508	0,42
ФК40	0,570	0,551	0,45

Таблица 4. Влияние пористости на теплопроводность композитов ФК (вариант: ПТФЭ + воздух)

Материал	$m_{ПТФЭ}$	$m_{возд}$	$\lambda_{ПТФЭ+воздух}$, Вт/(м·К)
ФК5	0,986	0,014	0,265
ФК10	0,994	0,006	0,268
ФК15	0,943	0,057	0,251
ФК20	0,986	0,014	0,258
ФК25	0,986	0,014	0,258
ФК30	0,918	0,082	0,242
ФК35	0,825	0,117	0,214
ФК40	0,808	0,192	0,209

Таблица 5. Влияние пористости на теплопроводность композитов ФК (вариант: кокс + воздух)

Материал	$m_{кокс}$	$m_{возд}$	$\lambda_{ПТФЭ+воздух}$, Вт/(м·К)
ФК5	0,787	0,213	1,050
ФК10	0,957	0,043	1,380
ФК15	0,738	0,262	0,973
ФК20	0,887	0,113	1,242
ФК25	0,916	0,084	1,298
ФК30	0,844	0,156	1,160
ФК35	0,735	0,265	0,986
ФК40	0,764	0,236	1,018

$m_{ПТФЭ}$, $m_{кокс}$, $m_{возд}$ – объемные концентрации в системе ПТФЭ + кокс + воздушные поры, соответственно.

Литература

1. Rayleigh S.R. On influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of medium // Phil. Mag and Journ. of Science. 1892. V. 34. P. 481–485.
2. Lichtenecker K. // Physikalische Zeitschrift. 1929. 30, 22, 805.
3. Deissler R.G., Boegli J.S. Thermal Conductivity of mixtures // Trans. ASME. 1958. V. 80. P. 1417–1421.
4. Hory M., Yonezava F. Statistical theory of Effective Electrical, Thermal and Magnetic Properties of Randomly Packed Heterogeneous Mixtures // Journ. Math. Phys. 1975. V. 16. P. 352–360.
5. Carson J.K., Lovatt S.J., Tanner D.J. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials // Int. J. Heat Mass Transfer. 2005. V. 48. P. 2150–2054.

6. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // ЖТФ. 1951. Т. 21. Вып. 6. С. 667–685.
7. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: ФМ, 1962. 456 с.
8. Миснар А. Теплопроводность газов, жидкостей, твердых тел и их композиций. М.: ИЛ, 1967. 412 с.
9. Васильев Л., Танаева С.А. Теплофизические свойства пористых материалов. Минск: Наука и Техника, 1971. 265 с.
10. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
11. Шкловский Б.М., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // УФН. 1975. Т. 117. Вып. 3. С. 401–433.
12. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. М.: Энергоатомиздат, 1991. 243 с.
13. Заричняк Ю.П. Структура, теплофизические свойства и характеристики композиционных материалов и сплавов: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 1989. 470 с.
14. Дашко Н.М., Новиченок Л.Н., Спорячина Э.А. Влияние наполнителей на теплопроводность полиэтилена // Пластические массы. 1970. № 11.
15. Волков Д.П., Заричняк Ю.П. // ИФЖ. 1981. Т. 1. № 4. С. 601–606.