

А.Ю. Бачурина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Во введении указан объект исследования – полимерные композиты на основе политетрафторэтилена с медным наполнителем. Целью исследования является изучение влияния на теплопроводность наполненных полимеров их структуры и концентрации наполнителя. В основной части экспериментально и модельными методами исследуется теплопроводность композитов на основе политетрафторэтилена с металлическим наполнителем для различных концентраций наполнителя (медь). Выполнены измерения теплопроводности данных образцов композитов, и получены их рентгенограммы. Предложен численный метод расчета для нахождения эффективного коэффициента теплопроводности композиционной системы. Суть метода состоит в непосредственном решении уравнения теплопроводности с учетом граничных и начальных условий конечно-разностными методами. Проведены расчеты теплопроводности аналогичных композиционных систем с использованием численных методов. Сравнение экспериментальных и расчетных данных показывает, что для корректного расчета необходимо учитывать особенности структуры полимеров и модифицирование структуры матрицы под действием наполнителя. Для разных концентраций наполнителя имеют место различные механизмы, определяющие теплопроводность композита. При высоких концентрациях наполнителя на теплопроводность композиционной системы начинают влиять образующиеся воздушные включения. Предложена модель структурной ячейки, которая позволяет учесть дополнительное термическое сопротивление. Выполнено сравнение расчетных и экспериментальных данных. Полученные результаты могут быть применены при разработке новых композиционных материалов и реализации технологий их получения.

Ключевые слова: эффективный коэффициент теплопроводности, наполненный полимер, численный метод.

Прогнозирование тепловых свойств полимерных композиционных систем невозможно без учета тех структурных изменений, которые происходят в системе под воздействием поверхности наполнителя. Зависимость физических свойств, в частности теплопроводности, от внешних факторов и условий формирования композита чрезвычайно важна для организации эффективного технологического процесса получения композита с требуемыми свойствами. Часто исследуемое свойство зависит от большого числа факторов, и в комплексе трудно выделить влияние каждого по отдельности. Наиболее оптимальным методом исследования теплопроводности композита следует считать объединение реального и вычислительного экспериментов. В данной работе получены экспериментальные результаты по теплопроводности для полимерных композитов на основе политетрафторэтилена с медным наполнителем для различных концентраций. Предложен численный метод для теоретического расчета теплопроводности.

В качестве объекта исследования использовали политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки Ф4-ПМ (ГОСТ 10007-80), в качестве модификатора – порошок медный электролитический высокодисперсный (ТУ 1793-094-00194429-2002). Предварительно просушенные до содержания летучих продуктов не более 0,05 мас. % компоненты смешивали в заданных соотношениях в тихоходном лопастном смесителе в течение 5 мин. Содержание модификатора изменяли в пределах 1–40 мас. %.

Образцы для исследований теплофизических характеристик полимерных композитов в виде втулок получали методом прессования с последующим их спеканием при параметрах, характерных для переработки исходного ПТФЭ. По причине окисления меди в поверхностных слоях при термообработке полимерных заготовок из полученных

Бачурина Анна Юрьевна, преподаватель каф. теоретической физики ГрГУ им. Янки Купалы (Беларусь).

Адрес для корреспонденции: ул. Социалистическая, 12, 230023, г. Гродно, Беларусь; e-mail: a.bachurina@grsu.by

полуфабрикатов вырезали диски необходимого размера.

Использование численных методов для нахождения эффективной теплопроводности композиционной системы позволяет производить расчеты для различных распределений наполнителя в матрице, что делает возможным учет влияния структуры на тепловые свойства композита. Численные расчеты основаны на непосредственном решении уравнения теплопроводности с учетом граничных и начальных условий конечно-разностными методами [1; 2]. Композиционная система, теплопроводность которой нужно рассчитать, моделируется в виде куба, разбитого на ячейки. Каждая ячейка может быть заполнена либо материалом матрицы, либо материалом наполнителя.

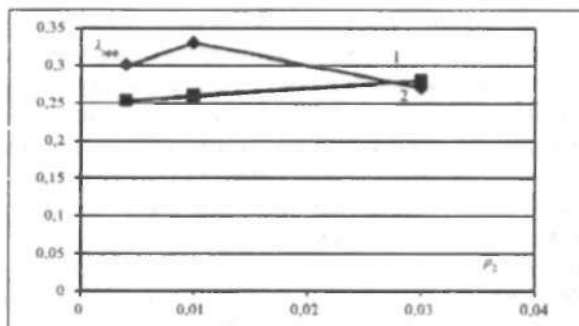
Способ определения коэффициента теплопроводности композита основан на моделировании процессов передачи теплоты в нем. Для этого численно решается нестационарное уравнение теплопроводности методом конечных разностей. Суть данного метода состоит в следующем. Вся область протекания теплоты (в данном случае – композиционная система) заменяется расчетной сеткой – дискретным множеством точек. Вместо функции непрерывных аргументов (в данном случае – температуры) вводятся функции дискретных аргументов – сеточные функции, определяемые в узлах сетки. Частные производные, входящие в дифференциальное уравнение теплопроводности и граничные условия, заменяются (аппроксимируются) разностными соотношениями.

Вдоль одного из направлений куба создается градиент температуры. Остальные грани теплоизолированы. Задавая распределение температуры в начальный момент времени, рассчитаем ее во все последующие моменты. Зная температурное поле, вычислим средний тепловой поток q . Эффективный коэффициент теплопроводности определим по формуле

$$\lambda_{eff} = \frac{qL}{T_2 - T_1},$$

где λ_{eff} – эффективный коэффициент теплопроводности, L – длина ячейки куба, вдоль которой создан градиент температуры, $T_2 - T_1$ – разность температур противоположных граней.

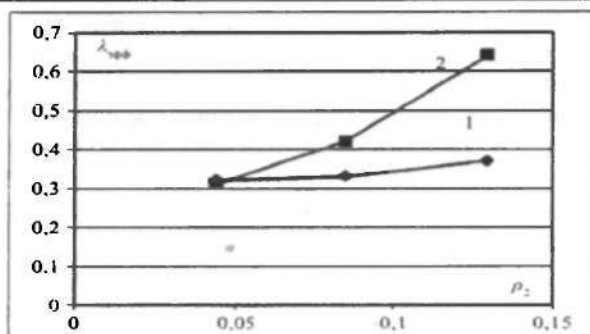
На рисунке 1 представлены расчетные и экспериментальные данные эффективного коэффициента теплопроводности композита политетрафторэтилен–медь при объемных концентрациях 0,4–3 %, а на рисунке 2 – при концентрациях 4,4–13 %.



Пояснения: 1 – эксперимент; 2 – расчет.

Рисунок 1 – Эффективный коэффициент теплопроводности композита политетрафторэтилен–медь при объемных концентрациях 0,4–3 %

Численные расчеты проводили для случайного распределения наполнителя в матрице и без учета контактного сопротивления на границе раздела фаз. Вычисленная в этом случае эффективная теплопроводность определяется значениями теплопроводностей полимера и наполнителя, а также объемной концентрацией включений. Сравнение экспериментальных и расчетных данных показывает значительное их расхождение. Это говорит о том, что в структурной модели необходимо учесть дополнительные факторы.



Пояснения: 1 – эксперимент; 2 – расчет.

Рисунок 2 – Эффективный коэффициент теплопроводности композита политетрафторэтилен–медь при объемных концентрациях 4.4–13 %

Анализ экспериментальных зависимостей эффективной теплопроводности от объемной концентрации наполнителя позволяет выделить области концентраций, для которых поведение эффективной теплопроводности качественно отличается. При очень малых объемных концентрациях (до 1 %), когда аддитивный вклад наполнителя настолько незначителен, что им можно пренебречь, теплопроводность системы в зависимости от концентрации возрастает значительно больше, нежели показывает численный расчет. В области концентраций 1–10 % результаты эксперимента совпадают с результатами расчета в пределах небольшой погрешности. Дальнейшее увеличение объемной концентрации наполнителя приводит к росту эффективной теплопроводности композиционной системы, однако результаты численного расчета значительно превосходят данные, полученные экспериментальным путем.

Для объяснения полученных экспериментальных результатов необходимо учитывать особенности структуры полимера [3–5]. Влияние наполнителя на свойства наполненной полимерной системы определяется не только аддитивным вкладом наполнителя, но также следует учитывать изменения, происходящие в полимерной матрице вследствие взаимодействия на границе раздела полимер–твердое тело. Необходимо принимать во внимание следующие факторы: возможность образования собственных структур наполнителя, изменение свойств наполнителя под влиянием связующего, форму и размер частиц, активность по отношению к полимерной матрице, модификацию граничных слоев полимера под влиянием поверхности наполнителя. Под воздействием наполнителя может происходить изменение плотности упаковки молекул. При низких концентрациях возможно уплотнение упаковки, с возрастанием концентрации наполнителя возникает дефектная рыхлая структура.

В кристаллизующемся полимере существуют различные упорядоченные надмолекулярные структуры, соединенные между собой проходными цепями различной длины. Плотность упаковки в таких проходных цепях гораздо ниже, чем в упорядоченных структурах. Если размеры частиц сравнимы с длиной проходных цепей, то они могут полностью располагаться в межструктурных пространствах, т.е. наполнитель будет концентрироваться по границам раздела различных надмолекулярных образований.

Рентгенограммы снимали в интервале брэгговских углов $2\Theta = 5...90^\circ$. Рентгенографирование образцов проводили в Си-излучении при комнатной температуре.

Особенностью всех зарегистрированных дифрактограмм является наличие интенсивного рефлекса кристаллической фазы с $d \sim 0,493$ нм и максимума диффузного характера, локализованных в области $2\Theta \sim 18,4^\circ$, также «мощного» аморфного гало с $2\Theta \sim 40^\circ$, на фоне которого, как правило, наблюдаются кристаллические рефлексы гораздо меньшей интенсивности, чем у основного максимума.

Для оценки степени кристалличности определяли площади рефлексов путем интегрирования соответствующих областей на дифрактограммах. Сначала находили общую площадь аморфной и кристаллической составляющих (за вычетом некогерентного рассеяния),

затем измеряли интегральную интенсивность пиков, принадлежащих кристаллической фазе. Площадь аморфного гало определяли как разность общей и кристаллической составляющих.

За кристаллическую составляющую ПТФЭ принимали интегральную интенсивность рефлекса, локализованного в области дифракционных углов $2\Theta \sim 18^\circ$, поскольку максимумы с большими угловыми положениями вносят лишь незначительный вклад в картину рассеяния [6].

Линию фона аппроксимировали прямой, соединяющей точки профиля, которым соответствовали брэгговские углы 9° и 25° . Рентгеновскую степень кристалличности определяли по формуле [7]

$$\chi = \frac{S_{cr}}{S_{cr} + S_{am}}, \quad (1)$$

где S_{cr} – площадь под кристаллическим рефлексом, $(S_{cr} + S_{am})$ – общая площадь под кривой когерентного рассеяния в пределах от 9 до 25° , т.е. площадь за вычетом фона и некогерентного рассеяния на частицах наполнителей.

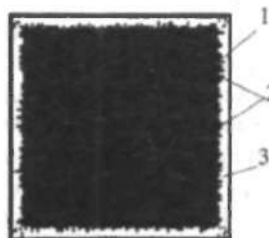
По формуле (1) были рассчитаны значения степени кристалличности для образцов политетрафторэтилена без наполнителя и с массовой долей меди 2 %. Полученные значения равны 56 и 47 % соответственно.

Таким образом, в области низких концентраций на эффективную теплопроводность наполненных полимеров оказывает влияние модифицирующее действие дисперсных частиц, а не их теплопроводность. Для исследования тепловых свойств полимеров исходную матрицу можно рассматривать как композиционную систему, состоящую из кристаллических и аморфных областей. В этом случае необходимы модели, позволяющие корректно оценить соотношение между значениями коэффициентов теплопроводностей подобных областей.

Так как в рассматриваемых нами композиционных системах теплопроводность наполнителя значительно превышает теплопроводность матрицы, то в случае высоких объемных концентраций наполнителя эффективная теплопроводность подобной системы должна значительно возрастать, что и следует из численных результатов. Однако эксперимент показывает, что эффективная теплопроводность наполненного полимера увеличивается весьма незначительно. Это можно объяснить следующими факторами: разрыхлением структуры связующего, взаимодействием частиц наполнителя через тонкие прослойки полимерной матрицы, ростом числа дефектов в виде пустот, заполненных воздухом. Таким образом, экспериментальные данные (отсутствие монотонной зависимости теплопроводности от концентрации) показывают, что механизмы влияния матрицы и наполнителя на теплопроводность различны при разных концентрациях.

При выборе структурной модели наполненного полимера необходимо учитывать следующие факторы: агрегацию частиц наполнителя, модификацию граничных слоев полимера под влиянием поверхности наполнителя, разрыхление связующего вблизи поверхности наполнителя.

Для объемных концентраций наполнителя, превышающих 7,5 %, предложена модификация структурной модели с учетом разрыхления связующего (рисунок 3).



Пояснения: 1 – наполнитель; 2 – воздушные включения; 3 – полимер.

Рисунок 3 – Схема расчетной ячейки

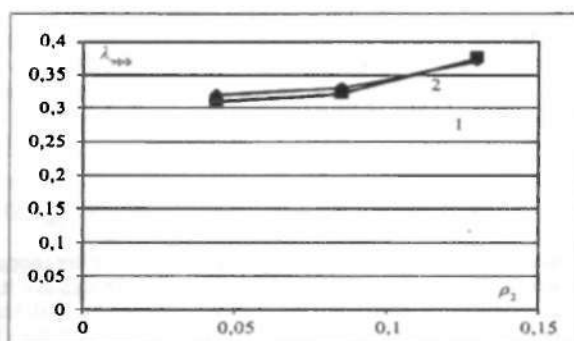
Будем считать, что вокруг каждой из частиц наполнителя имеется слой полимера с воздушными пустотами. Теплопроводность подобного элемента рассчитывается с помощью

изложенного выше численного метода. Тогда композит будем представлять состоящим из ячеек двух типов: ячеек с теплопроводностью полимера и ячеек с теплопроводностью этого элемента.

Теплопроводность модельной ячейки зависит от двух параметров: толщины граничного слоя и пористости этого слоя. Перенормировка объемной концентрации наполнителя ρ_2 в объемную концентрацию ячеек с наполнителем p осуществляется по формуле

$$\frac{1}{\rho} = p + \left(\frac{r}{r+dr} \right)^3 \left(\frac{1}{\rho_2} - p \right),$$

где p – пористость слоя, r – радиус частицы, dr – толщина слоя. При изменении параметра dr/r в пределах от 0,1 до 1 и параметра p в пределах от 0 до 0,8 была рассчитана теплопроводность модельных ячеек. Затем для всех полученных значений был произведен пересчет теплопроводности композиционной системы (рисунок 4). Совпадение между численными и экспериментальными данными получается при следующих параметрах слоя: толщина слоя принимается равной 0,1 от размера частицы, а пористость – 0,2.



Пояснения. 1 – эксперимент; 2 – расчет. Расчет произведен для следующих параметров: $p = 0,2$; $dr/r = 0,1$.

Рисунок 4 – Эффективный коэффициент теплопроводности композита политетрафторэтилен–медь при объемных концентрациях 4,4–13%

Экспериментальные и вычислительные методы исследования теплопроводности композита на основе политетрафторэтилена с металлическим наполнителем для различных концентраций наполнителя (медь) показали, что теплопроводность является функцией большого числа параметров: состав, структура матрицы, структура наполнителя, способ формирования композита. По-видимому, для разных концентраций наполнителя имеют место различные механизмы, определяющие теплопроводность композита. Для больших концентраций металлического наполнителя рост теплопроводности определяется наличием компонента с коэффициентом теплопроводности, значительно превышающим коэффициент теплопроводности матрицы. Механизмы переноса теплоты при средних и низких концентрациях требуют дополнительных исследований. Выскажем предположение, что при малых концентрациях, когда концентрация наполнителя увеличивается, рост эффективного коэффициента теплопроводности обусловлен упорядочением макромолекул. Кроме того, частицы наполнителя могут заполнять межструктурные области. Весьма важными для прогнозирования эффективной теплопроводности наполненных полимеров представляются разработка модели наполненного полимера, а также моделирование граничных слоев. Управление свойствами в первую очередь должно обеспечиваться не увеличением концентрации, а увеличением модифицирующего действия наполнителя (за счет дисперсности и других факторов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин, Д.А. Моделирование структуры композиционных систем и расчет их коэффициента теплопроводности / Д.А. Никитин // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2004. – Т. 9, № 2. – С. 11–15.
2. Бачурина, А.Ю. Численный метод расчета коэффициента теплопроводности композиционной системы /

- А.Ю. Бачурина, А.В. Никитин // Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2 Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. Біялогія. – 2010. – № 2. – С. 93–99.
3. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия. 1977. – 304 с.
 4. Соломко, В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В.П. Соломко. – Киев: Наук. думка. 1980. – 264 с.
 5. Охлопкова, А.А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов, Л.С. Пинчук. – Гомель: ИММС НАНБ, 1999. – 164 с.
 6. Лебедев, Ю.А. Рентгенографический фазовый анализ политетрафторэтилена / Ю.А. Лебедев, Ю.М. Королев, В.М. Поликарпов, Л.Н. Игнатьева, Е.М. Антипов // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. № 4. – С. 651–656.
 7. Машков, Ю.К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф. Калистратова. – М.: Машиностроение. 2005. – 240 с.

Поступила в редакцию 07.06.12

“Vesnik Hrodzenskaha Dziarzhavnaha Universiteta Imia Ianki Kupaly.
Seryia 2. Matematyka. Fizika. Infarmatyka, Vylichal'naiia Tekhnika i Kiravanne”
“Vesnik of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 2.
Mathematics. Physics. Informatics, Computer Technology and its Control”
Number 1 (148), 2013, pp. 109–114
© Yanka Kupala State University of Grodno, 2013

ISSN 2076-4847

Definition of thermal conductivity of filled polymers

A.Yu. Bachurina

Yanka Kupala State University of Grodno (Belarus)
Sotsialisticheskaya Str., 12, 230023, Grodno, Belarus; e-mail: a.bachurina@grsu.by

Abstract. Composites on a basis of polytetrafluoroethylene with metal filler (copper) are pointed as an object of investigation of this article. The purpose of research is to study filled polymers, its structure and concentration of filler influence on heat conductivity. In the article experimentally and by modeling methods heat conductivity of composites on a basis of polytetrafluoroethylene with metal filler (copper) for various concentration of filler is investigated. Measurements of heat conductivity of the given composites samples are executed and their roentgenograms are received. A numerical method of calculation of effective composite systems heat conductivity is offered. The method essence consists in a direct decision of heat conductivity equation. An author resolves heat conductivity equation with finite-difference scheme usage. Calculations of heat conductivity of similar composite systems with numerical methods usage are carried out. Comparison of experimental and calculated data shows that for correct calculation it is necessary to consider features of polymers structure and modify structure of matrix under filler action. Composites heat conductivity is defined by various mechanisms for different concentration of filler. At high concentration of filler formed air inclusions start to influence on heat conductivity of composite system. The model of a structural cell which allows to consider additional thermal resistance is offered. Comparison of calculated and experimental data is executed. The results the author got can be used in development of new composite materials and realization of technologies of their reception.

Keywords: effective heat conductivity coefficient, filled polymer, numerical method.

References

1. Nikitin D.A. Structure modeling of composite systems and calculation of their thermal conductivity [*Modelirovanie struktury kompozitsionnykh system i raschet ikh koeffitsienta teploprovodnosti*]. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty*, 2004, vol. 9, no. 2, pp. 11-15.
2. Bachurina A.Yu., Nikitin A.V. Numerical method for calculating a thermal conductivity of a composite system [*Chislennyi metod rascheta koeffitsienta teploprovodnosti kompozitsionnoi sistema*]. *Vesnik Hrodzenskaha Dziarzhavnaha Universiteta Imia Ianki Kupaly. Seryia 2. Matematyka. Fizika. Infarmatyka, Vylichal'naiia Tekhnika i Upravlenne. Biialohiia*, 2010, no. 2, pp. 93-99.
3. Lipatov Yu.S. Physical chemistry of filled polymers [*Fizicheskaiia khimiia napolnennykh polimerov*]. Moscow, 1977, 304 p.
4. Solomko V.P. Filled crystallizable polymers [*Napolnennye kristallizuiushchiesia polimery*]. Kiev, 1980, 264 p.
5. Okhlopkova A.A., Vinogradov A.V., Pinchuk L.S. Plastic, filled with ultrafine inorganic [*Plastiki, napolnennye ul'tradispersnymi neorganicheskimi soedineniiami*]. Gomel, 1999, 164 p.
6. Lebedev Yu.A., Korolev Yu.M., Polikarpov V.M., Ignateva L.N., Antipov E.M. X-ray phase analysis of the polytetrafluoroethylene [*Rentgenograficheskii fazovyi analiz politetraforetilena*]. *Kristallografiia*, 2010, vol. 55, no. 4, pp. 651-656.
7. Mashkov Yu.K., Ovchar Z.N., Surikov V.I., Kalistratova L.F. Composite materials based on polytetrafluoroethylene. Structural modification [*Kompozitsionnye materialy na osnove politetraforetilena. Strukturnaia modifikatsiia*]. Moscow, 2005, 240 p.