

А. И. Ягупов, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов,
О. В. Стоянов

ПРИМЕНИМОСТЬ СОВРЕМЕННЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ЛАКА, НАПОЛНЕННОГО ТОНКОДИСПЕРСНЫМ НИТРИДОМ АЛЮМИНИЯ

Ключевые слова: теплофизические характеристики, композит, кремнийорганический лак, нитрид алюминия.

Проведен анализ современных моделей описывающих теплофизические свойства наполненных полимеров. Проверена сходимость расчетных данных, по различным математическим моделям, с экспериментальными данными для композиции полимерный лак – нитрид алюминия. Показано что наилучшую сходимость с опытными данными дают модели Меридита и Нильсена.

Keywords: thermophysical properties, composite, silicon-organic lacquer, aluminum nitride.

The analysis of modern models describing the thermophysical properties of the filled polymers. Tested convergence of calculation data on various mathematical models, with experimental data for the composition of polymer varnish – aluminium nitride. It is shown that the best convergence with the experimental data provide a model Meredith and Nielsen.

Сегодня в композиционных полимерных материалах в качестве наполнителя весьма перспективны нитридно-оксидные материалы, в частности AlN. Однако в литературе отсутствуют сведения об экспериментальных и теоретических исследованиях по свойствам полимерных лаков и эмалей с нитридно-оксидными наполнителями.

Полимерные композиционные материалы, или наполненные полимеры, характеризуются свойствами, зависящими как от природы полимера и наполнителя, так и от условий приготовления композиции. Важным фактором являются и количественные соотношения между массой полимера и массой наполнителя. В зависимости от объемной доли наполнителя полимер может выступать либо как матричная среда ($0 < \gamma_n < 0,5$), либо как связующий элемент ($0,5 < \gamma_n < 1$). Здесь $\gamma_n = V_n / (V_n + V_p)$ – объемное содержание наполнителя в композиции.

В первом случае в полимерную матрицу внедрены дисперсные частицы материала наполнителя. Наполненные полимеры обычно содержат в качестве добавок Al_2O_3 , Fe, MgO, тальк, кварцевый песок, модификаторы, красящие вещества и др. Такие композиции в основном являются изотропными материалами, за исключением полимерных покрытий и пленок, анизотропия свойств которых определяется условиями формирования или технологическим процессом изготовления.

Теплопроводность полимерных лаков и эмалей является важной характеристикой, учитываемой при практическом их применении. В работе были рассмотрены современные модели, описывающие теплопроводность наполненных полимеров и проведена оценка применения рассмотренных моделей для расчета теплопроводности неотвержденных полимерных лаков и эмалей, содержащих добавки нитридно-оксидной керамики на основе нитрида алюминия.

Как известно [1, 2], внедренная в полимер твердая частица является центром кристаллизации и концентрации напряжений. Вокруг дисперсной частицы образуется анизотропно перестроенная оболочка. Толщина этой оболочки может колебаться в значительных пределах в зависимости от природы наполнителя и полимера, а также объемной концентрации наполнителя, уменьшаясь с увеличением γ_n . Напряжения и анизотропно перестроенная надмолекулярная структура вокруг частицы зависят от концентрации частиц, что приводит к изменению переносных и прочностных свойств и степени кристалличности: частицы наполнителя служат центрами кристаллизации, способствуют образованию вторичной надмолекулярной структуры [3]. Большое количество трудно учитываемых факторов, а так же возможные фазовые переходы в структурообразующем и связующем веществе [4] в значительной степени осложняют теоретические расчеты.

С ростом γ_n увеличивается доля перестроенного материала и уменьшается соответственно доля изотропного. Если теплопроводность материала с измененной структурой больше теплопроводности основного (напряжения сжатия, возникающие у поверхности частиц, ведут к росту теплопроводности [3]), то теплопроводность смеси должна увеличиваться.

Наиболее эффективны и достоверны методы изучения теплопроводности гетерогенных систем, основанные на принципе обобщенной проводимости (формальном совпадении уравнений, описывающих стационарные потоки тепла, электрического тока, магнитной индукции и т.д. [5]). В полимер вводят дисперсный наполнитель, обладающий высоким значением свойства проводимости (электропроводность, теплопроводность, магнитная и электрическая проницаемость, коэффициент диффузии, модуль упругости и др.) не характерного для чистого

полимера и композит приобретает указанное свойство. Согласно [6], в рамках модели Максвелла для изотропных сред со сферическими вкраплениями, где расстояние между частицами велико по сравнению с размерами частиц, можно определять теплопроводность по формуле [7, 8]:

$$\frac{\lambda}{\lambda_n} = \frac{2\lambda_n + \lambda_n + 2\gamma_n(\lambda_n - \lambda_n)}{2\lambda_n + \lambda_n - \gamma_n(\lambda_n - \lambda_n)} \quad (1)$$

где λ – Теплопроводность композита; λ_n – Теплопроводность полимера; λ_n – Теплопроводность наполнителя; γ_n – объемное содержание наполнителя в композите.

Однако доля полимера, испытывающего воздействие внедренных частиц наполнителя, возрастает, что в конечном итоге должно вести к более существенному изменению свойств композиции, чем это предписывает формула Максвелла-Эйкена.

Многие экспериментальные результаты не согласуются с данной теорией, так как в модели игнорируется эффект межчастичного взаимодействия в полимерной матрице, а также форма частиц. Модель хорошо работает при низком содержании частиц, когда взаимодействие между ними минимально. Но при высоком содержании ($\gamma_n > 50\%$) отклонения значительны.

Более подходящая модель для высококонцентрированных суспензий предложена Меридитом и Тобиашом [9]. Уравнение имеет вид:

$$\frac{\lambda}{\lambda_n} = \frac{2 \cdot (2 + \frac{\lambda_n}{\lambda_n}) - 2 \cdot (1 - \frac{\lambda_n}{\lambda_n}) \cdot \gamma_n}{2 \cdot (2 + \frac{\lambda_n}{\lambda_n}) + (1 - \frac{\lambda_n}{\lambda_n}) \cdot \gamma_n} \times \frac{(2 - \gamma_n) \cdot (2 + \frac{\lambda_n}{\lambda_n}) - 2 \cdot (1 - \frac{\lambda_n}{\lambda_n}) \cdot \gamma_n}{(2 - \gamma_n) \cdot (2 + \frac{\lambda_n}{\lambda_n}) + (1 - \frac{\lambda_n}{\lambda_n}) \cdot \gamma_n} \quad (2)$$

Уравнение (2) дает хорошие результаты с частицами Al_2O_3 в матрице из минеральных масел при содержании частиц более 60%. Теплопроводность композита легко подсчитать, предполагая, что $\lambda_n/\lambda_n \rightarrow \infty$.

Применение принципа обобщенной проводимости к статическим смесям (частицы включений распределены по самому произвольному закону, не образуя никаких регулярных структур, на форму и размеры не накладывается никаких предварительных ограничений) позволило В.И. Оделевскому получить следующее уравнение для теплопроводности полимера [10]:

$$\lambda = \frac{(3\gamma_n - 1)\lambda_n + (3\gamma_n - 1)\lambda_n}{4} + \sqrt{\frac{[(3\gamma_n - 1)\lambda_n + (3\gamma_n - 1)\lambda_n]^2}{16} + \frac{\lambda_n \lambda_n}{2}} \quad (3)$$

где $\gamma_n + \gamma_n = 1$.

В данном случае рассматриваются 2 не взаимодействующие фазы, что предусматривает отсутствие влияния граничной поверхности фазы наполнителя на свойства матричной фазы или влияния матрицы на свойства наполнителя. В литературе [5, 9-13] известны десятки уравнений, связывающих свойства композиции с содержанием

функционального наполнителя в зависимости от значений свойств полимера и наполнителя. К ним относятся формулы Лихтенекера, Бруггемана, Максвелла, Оделевского, Халпина-Тсаи и другие, которым присущ ряд ограничений, вследствие чего они адекватно описывают экспериментальные результаты только в узких областях концентраций наполнителя и соотношений свойств полимера и наполнителя. Существенным их недостатком является также то, что они не учитывают реальную форму частиц наполнителя, которая наряду со свойством наполнителя влияет на свойства композита, хотя иногда делаются попытки учесть конфигурацию конкретных частиц путем введения коэффициента формы, зависящего от размеров частицы в трехмерных координатах [11, 13]. Такой подход является малоэффективным, так как позволяет описать только частицы правильной геометрической формы (куб, параллелепипед, цилиндр, эллипсоид, сфера), каковыми частицы реальных наполнителей не являются [5].

Характеристикой наполнителя, которая определяется формой частиц и их гранулометрическим составом, является коэффициент плотности упаковки $F_n = V_i/V_n$, где V_i – объем частиц; V_n – объем занимаемый частицами наполнителя и пространством между ними при их максимально плотной упаковке. Для монодисперсных частиц сферической формы независимо от размера при статическом распределении их в объеме величина $F_n = 0,64$. В реальных системах форма частиц наполнителя, как правило, отличается от сферической, что снижает величину F_n сравнительно с приведенной [5].

Одним из соотношений в полной мере учитывающим влияние геометрии частиц и топологии фазы наполнителя, является уравнение Нильсена [9]:

$$\frac{\lambda}{\lambda_n} = \frac{1 + AB\gamma_n}{1 - BC\gamma_n} \quad (4)$$

где $A = K_e - 1$; $B = \frac{u - 1}{u + A}$; $C = 1 + (\frac{1 - F_n}{F_n^2})\gamma_n$; $u = \frac{\lambda_n}{\lambda_n}$.

F_n – Коэффициент плотности упаковки;

Учет геометрических факторов производится с помощью двух параметров – коэффициента плотности упаковки F_n и коэффициента Эйнштейна K_e (для частиц сферической формы $K_e = 2,5$, с увеличением анизодиаметричности частиц K_e растёт). Изменение формы частиц и топологии фазы наполнителя одновременно отражается как на F_n , так и на K_e . Вследствие этого, раздельное их использование при расчетах по уравнению (4) может приводить к искажению зависимости $\lambda = f(\gamma_n)$ при малых F_n – аппроксимация значений λ при $\gamma_n = F_n$ и $K_e = \text{const}$ (например, $K_e = 2,5$) к нулевому значению содержания наполнителя не дает величины $\lambda = \lambda_n$. Применяя уравнение (4) для расчетов λ , зачастую K_e

используют в качестве подгоночного коэффициента. Избежать такой ситуации можно, основываясь на найденном в работе [5] соотношении между F_n и K_e : $K_e = \frac{3,2}{F_n} - 2,5$, которое при $K_e = 2,5 \div 10$ достаточно точно выполняется.

Достаточно распространенными являются последовательно-параллельные модели наполненной системы, которые в простейших случаях (сферические частицы, небольшие степени наполнения, отсутствие структурообразования наполнителя, когда можно пренебречь учётом F_n) дают приближенное соответствие экспериментальным результатам. К ним относятся модели Русселя и Топпера [13], Такаянаги и др. [14, 15]. Однако в широком диапазоне проведенный по ним расчет $\lambda = f(\lambda_n, \lambda_p, \gamma_n)$ показывает существенное расхождение с экспериментом [11, 13].

Одну из таких моделей предложили Агари и Уно [16]. Модель была применима для двух экспериментальных случаев. Один случай предполагает наличие теплопроводящих слоев в композите ориентированных параллельно тепловому потоку, а другой, когда теплопроводящие слои – перпендикулярны потоку. Обобщенное уравнение имеет вид:

$$\log \lambda = \gamma_n \cdot C_2 \cdot \log \lambda_n + (1 - \gamma_n) \cdot \log(C_1 \cdot \lambda_p) \quad (5)$$

где C_2 – фактор, который показывает насколько легко образуется фаза включений в матрице, т.е. $0 < C_2 < 1$. Другой фактор C_1 необходимо учитывать, так как частицы имеют эффект кристалличности, как и определенные размеры кристаллов полимера, как и теплопроводность полимера.

Обобщенное уравнение (5) выведено в предположении, что три фазы (частицы, матрица и композит) имеют вид протяженной фазы. Это означает, что вклад теплопроводности частиц в матрицу рассчитывается также как для жидкой фазы. Однако частицы нельзя рассматривать как непрерывную фазу в диспергированной системе до тех пор, пока их концентрация не достигает определенного значения.

В работе [16] отмечается, что модель Агари и Уно дает относительно хорошее соответствие для полимерных систем с Al_2O_3 , SiO_2 и AlN покрытого SiO_2 . Значения коэффициентов можно получить из экспериментальных результатов.

Полагая, что свойства реальной системы имеют промежуточные значения, в работе [5] было получено следующее уравнение:

$$\frac{\lambda}{\lambda_p} = \frac{1 + \frac{c - \gamma_n}{u}}{\frac{Kc}{u} + (1 - c)^n}, \quad (6)$$

$$\text{где } c = \gamma_n / F_n, \quad K = \frac{1 - F_n + u}{1 - F_n + F_n u},$$

$$n = (2 - c) - \frac{1 - c}{1 - F_n + F_n u^{1/2}}; \quad c - \text{степень наполнения системы.}$$

Уравнение (6) учитывает тот факт, что в реальной полимерной системе, содержащей дисперсный наполнитель F_n меньше 1, а сама величина $\gamma_n = F_n$ является пределом наполнения композиции. При этом степень наполнения системы определяется не величиной γ_n , а значением c , откуда следует, что максимального значения λ композиции можно достичь, наполнив её до значения $c = 1$.

В нашей работе мы измеряли теплопроводность неотвержденной композиции кремнийорганический лак – нитрид алюминия. Порошкообразный нитрид алюминия имел размер частиц от 4 до 18 мкм и содержал примеси оксида алюминия, о чем свидетельствовали данные исследования его физических характеристик. Так как порошок AlN получен методом СВС, то форма его частиц близка к сферической, поэтому коэффициент плотности упаковки F_n в различных моделях мы принимали как для сферических частиц.

Измерения теплопроводности жидких органических лаков и эмалей, содержащих AlN проводились методом коаксиальных цилиндров, как наиболее надежным из известных в настоящее время [17, 18]. Метод довольно прост в аппаратном оформлении. В то же время при создании условий так называемого регулярного теплового режима позволяет одновременно измерять как температуропроводность, так и теплопроводность жидкостей. Погрешности измерений теплопроводности не превышали 5%.

На рисунке 1 показано сравнение зависимости теплопроводности (λ) композиции «кремнийорганический лак – нитрид алюминия» от содержания наполнителя, рассчитанной в соответствии с различными моделями, с экспериментальными данными.

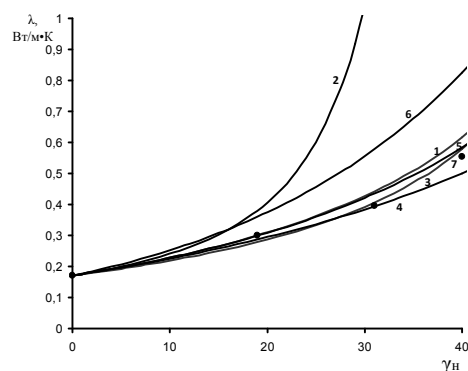


Рис. 1 - Оценка применения моделей для расчета теплопроводности полимерного лака, содержащего добавку нитридно-оксидной керамики на основе нитрида алюминия: 1 – модель Мамуни [5]; 2 – модель Оделевского [13]; 3 – модель Нильсена [7]; 4 – модель Максвелла [10]; 5 – модель Меридита [9]; 6 – модель Агари и Уно [16]; 7 – экспериментальные данные

Выводы

1. Проведен анализ современных моделей описывающих теплофизические свойства наполненных полимеров.

2. Показано, что для системы полимерный лак – нитрид алюминия оценка теплопроводности дает наилучшую сходимость при значениях коэффициентов, учитывающих форму наполнителя, близких к значению для сферических частиц.

3. Расчеты по уравнениям Оделевского, Агари и Уно описывают нашу систему с огромным расхождением. Модель Мамуня, предложенная в работе [5] дает завышенные значения теплопроводности. Расхождение значений рассчитанных по модели Максвелла с опытными данными весьма значительно при объемном содержании наполнителя больше 30%.

4. Совпадение моделей Меридита и Нильсена с опытными данными обусловлено, по всей видимости, тем, что форма частиц наполнителя близка к сферичной. В модели Меридита отсутствуют коэффициенты, учитывающие геометрию наполнителя, а в уравнении Нильсена при значениях коэффициента плотности упаковки меньше значения для сферических частиц ($F_n=0,64$) расхождение с опытными данными возрастает.

Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

Литература

1. Зубов П.И. Исследование влияния наполнителя кварцевого песка на механические и теплофизические свойства алкидных и эпоксидных покрытий / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева, В.А. Воронков // *Механика полимеров*. – 1967. – № 3. – С. 507-510.
2. Зубов П.И. Влияние природы растворителя и взаимодействия полимер – твердое тело на структуру и свойства полистирола / П.И. Зубов, В.А. Воронков, Л.А. Сухарева // *Высокомолекулярные соединения*. – 1968. – Т. 10, № 2. – С. 92-95.
3. Харитонов В.В. Теплофизика полимеров и полимерных композиций – Минск: Вышэйшая школа, 1983. – 147 с.
4. Васильев Л.Л. Теплофизические свойства плохих проводников тепла / Л.Л. Васильев, Ю.Е. Фрайман // М.: Наука и техника, 1967. – 268 с.
5. Мамуня Е.П. Свойства функционально наполненной полимерной системы в зависимости от содержания и характеристик дисперсного наполнителя / Е.П. Мамуня, В.В. Давиденко, Е.В. Лебедев // *Композиционные полимерные Материалы*. – 1991. – Вып. 50. – С. 37-47.
6. Progelhof P.C. Methods for Predicting the Thermal Conductivity of Composite System: a review / P.C. Progelhof, J.L. Throne, R.R. Ruetsch // *Polym. Eng. Sci.* – 1976. – Vol. 16, № 9. – P. 615-625.
7. Nielsen L.E. The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems / L.E. Nielsen // *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* – 1974. – Vol. 13, № 1. – P. 17-20.
8. Многокомпонентные полимерные системы / Под. ред. Р.Ф. Голда. – М.: Химия, 1974. – 328 с.
9. Meredith R.E. Conduction in Heterogeneous Systems. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* / C.W. Tobias, R.E. Meredith. – New York: Interscience Publishers, 1962. – Vol. 2. – P. 15-47.
10. Eucken A. Beilage zur Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens. // *Forschungsheft*. – 1932. – Bd. 3. – P. 353-363.
11. Васильев Л.Л. Теплофизические свойства плохих проводников тепла / Л.Л. Васильев, Ю.Е. Фрайман // М.: Наука и техника, 1967. – 268 с.
12. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. – М.: ГИФМЛ, 1962. – 456 с.
13. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем / В.И. Оделевский // *Журн. технич. Физики*. – 1951. – Т. 21, №6. – С. 667-677.
14. Сажина Б. И. Электрические свойства полимеров. – Л.: Химия, 1977. – 192 с.
15. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов : Справочная книга / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.
16. Agari Y. Estimation on Thermal Conductivities of Filled Polymers / Y. Agari, T. Uno // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1986. – 32. – P. 5705-5712.
17. Wong C.P. Thermal Conductivity, Elastic Modules, and Coefficient of Thermal Expansion of Polymer Composites Filled with Ceramic Particles for Electronic Packaging / C.P. Wong, R.S. Bollampally // *J. Appl. polym. Sci.* – 1999. – 74. – P. 3396-3403.
18. Применение композиционного материала «нитрид алюминия – кремнийорганический лак КО-916К» в качестве пазовой изоляции обмоток статора асинхронных электродвигателей малой и средней мощности / Ягунов А.И., Елагин А.А., Лихачев С.С., Поротникова Н.М., Баранов М.В., Бекетов А.Р., Стоянов О.В. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т.16, №5. – С. 161-166.

© **А.И. Ягунов** — вед. инж. каф. редких металлов и наноматериалов Уральского федер. ун-та имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, yagupov.alexander@gmail.com; **А. Р. Бекетов** – д.т.н., проф. той же кафедры, beketovar@dpt.ustu.ru; **М. В. Баранов** – д.т.н., проф. той же кафедры, mbaranov@k66.ru; **О. В. Стоянов** – д.т.н., проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.