

УДК 541.64:536.2

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ, НАПОЛНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ. МОДЕЛЬ

© 2008 г. А. В. Марков

Белорусский государственный технологический университет  
220050 Минск, ул. Свердлова, 13а

Поступила в редакцию 01.03.2007 г.  
Принята в печать 22.10.2007 г.

Предложен метод расчета коэффициента теплопроводности полимеров, наполненных дисперсными частицами. Модель основана на определении средней толщины полимерной прослойки между частицами, имеющими статистическое распределение в пространстве. Она позволяет учитывать влияние размера частиц, взаимодействие компонентов и их свойства при изготовлении материала методом экструзии.

### ВВЕДЕНИЕ

Теплофизические свойства наполненных полимеров играют важную роль как в процессах переработки термопластов, так и при эксплуатации готовых изделий. При этом для твердых тел особенно важна их теплопроводность как один из способов переноса тепла.

Коэффициенты теплопроводности термо- и реактопластов, используемых в качестве корпусов, защитных кожухов, оснований и т.п. в электротехнике, машиностроении и других отраслях промышленности, очень малы (от 0.15 до 0.5 Вт/мК). Это приводит к плохому отводу тепла, нежелательному перегреву ответственных деталей и их преждевременному отказу. Необходимых показателей теплофизических свойств материала можно достичь при добавлении в полимер частиц с высокой теплопроводностью.

Исходя из анализа работ, посвященных изучению свойств наполненных полимеров, можно выделить следующие факторы, влияющие на теплопроводность материала.

1. Теплопроводность материала частиц наполнителя и их микроструктура; объемное содержание наполнителя; контактное термическое сопротивление между частицами [1–4].

2. Взаимодействие между частицами и полимером [5, 6, 8].

E-mail: zuanlun@yahoo.com (Марков Александр Владимирович).

3. Термофизические свойства матричного полимера [1, 7, 8].

4. Распределение частиц в объеме матрицы; технологический процесс изготовления [9, 10].

5. Условия эксплуатации [10, 11].

Наряду с экспериментальными исследованиями существует множество теоретических моделей, на основании которых можно оценить коэффициент теплопроводности наполненного материала.

Известны теоретические зависимости для расчета коэффициента теплопроводности наполненной системы  $\lambda_c$ , полученные суперпозицией проводимости полимера и наполнителя,

$$\lambda_c = \lambda_f v_f + \lambda_m (1 - v_f) \quad (1)$$

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{v_f}{\lambda_f} + \frac{1 - v_f}{\lambda_m} \quad (2)$$

$$\lambda_c = \lambda_f^{v_f} \lambda_m^{(1-v_f)} \quad (3)$$

$$1 - v_f = \frac{\lambda_m - \lambda_c}{\lambda_f - \lambda_m} \left( \frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{1/3} [12], \quad (4)$$

где  $v_f$  – объемное содержание наполнителя,  $\lambda_f$  – коэффициент теплопроводности наполнителя,  $\lambda_m$  – коэффициент теплопроводности матрицы.

Однако они дают большую погрешность по сравнению с экспериментом, поскольку учитыва-

ют только теплопроводность компонентов и их объемное содержание [3].

Для расчета теплопроводности наполненной системы с концентрацией наполнителя  $F$  ( $0 < v_f < F$ ) также предложена зависимость [8]

$$\lg \lambda_c = \lg \lambda_m + (\lg \lambda_f - \lg \lambda_m) \left( \frac{v_f}{F} \right)^N \quad (5)$$

( $N$  – эмпирический коэффициент).

При допущении, что сферические частицы наполнителя окружены матричным полимером и между компонентами отсутствует взаимодействие, расчет  $\lambda_c$  при низких значениях объемного содержания наполнителя предлагалось проводить по формуле [13]

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{\lambda_f + 2\lambda_m + 2v_f(\lambda_f - \lambda_m)}{\lambda_f + 2\lambda_m - v_f(\lambda_f - \lambda_m)} \quad (6)$$

Для определения теплопроводности двухфазной твердой композиции Cheng и Vachon [14] модифицировали и развили модель Tsao [15]. В отличие от модели Tsao их теория не требует знания функции распределения дискретной фазы. Уравнение для коэффициента теплопроводности имеет вид

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1-B}{\lambda_m} + \frac{1}{\{CD[\lambda_m + BD]\}^{1/2}} \times \\ \times \frac{\ln \frac{[\lambda_m + BD]^{1/2} + 0.5B[CD]^{1/2}}{[\lambda_m + BD]^{1/2} - 0.5B[CD]^{1/2}}}{(7)}$$

Здесь  $B = \left(\frac{3v_f}{2}\right)^{1/2}$  и  $C = -4\left(\frac{2}{3v_f}\right)^{1/2}$ ,  $D = \lambda_f - \lambda_m$ .

Okamoto и Ishida [16] дополннили эту модель, приняв выражение для объемной фракции наполнителя в следующей форме:

$$v_f = B^2 v_{\max}^d,$$

где  $v_{\max}^d$  отражает дисперсность и форму частиц наполнителя.

По аналогии с электрической проводимостью Russel [17] для определения коэффициента теплопроводности использовал соотношение

$$\lambda_c = \lambda_m \left[ \frac{v_f^{2/3} + \frac{\lambda_m}{\lambda_f}(1 - v_f^{2/3})}{v_f^{2/3} - v_f + \frac{\lambda_m}{\lambda_f}(1 + v_f - v_f^{2/3})} \right] \quad (8)$$

В работах Lewis, Nielsen [18] и Hamilton [19] рассмотрен случай, в котором при расчете теплопроводности учитываются размер частиц наполнителя и их форма:

$$\lambda_c = \frac{1 + A^* B^* v_f}{1 - B^* \psi v_f} \quad (9)$$

Здесь

$$B^* = \frac{\lambda_f/\lambda_m - 1}{\lambda_f/\lambda_m + A^*}, \quad \psi = 1 + \frac{v_f(1 - \phi_m)}{\phi_m}$$

( $A^*$  и  $\phi_m$  – коэффициенты, зависящие от размера и формы частиц наполнителя).

Для частиц наполнителя сферической формы выражение для коэффициента теплопроводности получено в виде [20]

$$\lambda_c = \lambda_m \left[ 1 - \frac{a^2 \pi}{4} + \frac{a \pi p}{2} \left( 1 - \frac{p}{a} \ln \left( 1 + \frac{p}{a} \right) \right) \right], \quad (10)$$

$$\text{где } p = \frac{\lambda_f}{\lambda_m - \lambda_f}, \quad a = \left( \frac{6v_f}{\pi} \right)^{1/3}.$$

Agari и Uno модифицировали модель Maxwella, принимая, что частицы наполнителя образуют в матричном полимере проводящие каналы с некоторой вероятностью  $P$  [21, 22]. Согласно этой теории, коэффициент теплопроводности рассчитывается по уравнению

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{\lambda_f + 2\lambda_m + 2(1-P)(\lambda_f - \lambda_m)}{\lambda_f + 2\lambda_m - P(\lambda_f - \lambda_m)} + v_f P c^2 \lambda_f \quad (11)$$

Здесь

$$P = (v_f)^{(v_f)^{-2/3}}, \quad (12)$$

$c^2$  – поверхность поперечного сечения проводящих каналов, а  $v_f = 3c^2 - 2c^3$  [22].

В работе [23] авторы на основе уравнений (1) и (2) получили новую модель для определения теплопроводности смеси, состоящей более чем из двух фаз:

$$\lg \lambda_c = v_f [P^* - \lg(C_1 \lambda_1)] - \lg(C_1 \lambda_1), \quad (13)$$

где  $P^* = X_2 C_2 \lg \lambda_2 + X_3 C_3 \lg \lambda_3 + \dots$ ;  $C_i$  – фактор, учитывающий образование проводящих каналов в матрице;  $X_i$  – соотношение частиц наполнителя в смеси.

В настоящей работе предлагается новый способ определения коэффициента теплопроводности наполненного материала с учетом следующих факторов: объемного содержания компонентов и их собственной теплопроводности, среднего значения размера (диаметра) частиц наполнителя, взаимодействия между матрицей и наполнителем и между частицами наполнителя.

Кроме того, в модели используется статистическое распределение частиц наполнителя в полимерной матрице при смешении компонентов в двухшнековом экструдере.

## МОДЕЛЬ

В зависимости от содержания наполнителя и распределения частиц в полимерной матрице рассматривалось два подхода для описания теплопередачи в выбранной системе (рис. 1): между частицами находится полимерный слой определенной толщины (сечение I–I); частицы имеют непосредственный контакт друг с другом (сечение II–II). В этом случае общее термическое сопротивление  $\chi_0$  материала можно представить в виде

$$\chi_0 = \chi_m v_m^0 + \chi_f v_f^0, \quad (14)$$

где  $\chi_m$  – термическое сопротивление полимерной матрицы;  $v_m^0$  – эквивалентное объемное содержание матрицы, зависящее от среднестатистической толщины полимерной прослойки между частицами;  $\chi_f^0$  – термическое сопротивление проводящих каналов, зависящее от термического сопротивления самих частиц наполнителя и контактных сопротивлений между частицами;  $v_f^0$  – эквивалентное объемное содержание наполните-

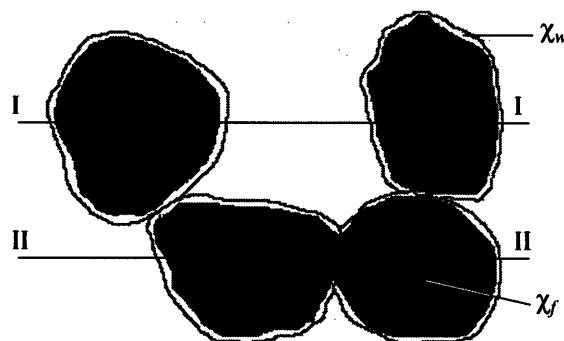


Рис. 1. Схема теплопроводности в наполненном материале. Пояснения в тексте.

ля;  $\chi_w$  – термическое сопротивление граничного слоя. Параметр  $\chi_w$  выражается в уравнении (14) неявно через термодинамическое взаимодействие между компонентами.

При определении упомянутых выше величин принималось, что частицы наполнителя смешиваются с расплавом полимера в результате сдвиговых деформаций при экструзии. При этом важно определить распределение частиц в объеме полимера, которое зависит от величины деформации, реологических свойств компонентов и характера взаимодействия между фазами. Рассмотрим поочередно факторы, влияющие на перенос тепла в наполненном материале, которые учитывались при разработке модели.

### Теплопроводность дисперсного наполнителя

Общее термическое сопротивление дисперсного наполнителя определяется суммой термического сопротивления самих частиц наполнителя  $\chi_{f1}$  и контактных термических сопротивлений между соприкасающимися частицами  $\chi_{f2}$  (сечение II–II):

$$\chi_f^0 v_f^0 = \chi_{f1}(v_f) + \chi_{f2}(v_f) \quad (15)$$

Контактное сопротивление в свою очередь зависит от природы и свойств частиц наполнителя, а также от приложенного давления [24, 25]:

$$\chi_{f2} = \frac{\pi \chi_f}{3 v_f^3 \sqrt{\frac{6 \pi p_f (1 - \mu^2)}{E}}} \quad (16)$$

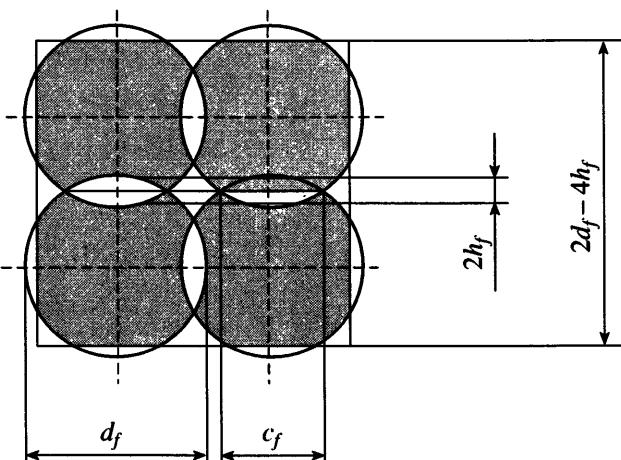


Рис. 2. Деформация частиц наполнителя под действием давления.

Здесь  $E$  – модуль упругости материала наполнителя,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $p_f$  – давление между частицами,  $\chi_f$  – термическое сопротивление частиц наполнителя.

Для определения вероятности  $P$  образования проводящих каналов в смеси со статистическим распределением сферических частиц воспользуемся отношением (12), полученным в работе [22]. На основании уравнения (12) выражение (16) можно записать в виде

$$\chi_{f2} = \frac{\chi_f \pi P}{3 v_f^3 \sqrt{\frac{6\pi p_f(1-\mu^2)}{E}}} \quad (17)$$

Тогда термическое сопротивление частиц, между которыми контакт отсутствует, вычисляется как

$$\chi_{f1} = \frac{\chi_f (1-P)}{v_f} \quad (18)$$

Контактное сопротивление зависит от радиуса контактной поверхности  $c_f$ , который можно определить при допущении, что диаметр и механические свойства соприкасающихся частиц одинаковы, по формуле [25]

$$c_f = \frac{d}{4} \sqrt{\frac{6\pi p_f(1-\mu^2)}{E}} \quad (19)$$

Очевидно, что контактное термическое сопротивление порошкообразного наполнителя зави-

сит от давления. Для оценки этого фактора рассмотрим элементарную ячейку, заполненную частицами наполнителя. При приложении давления плотность порошка изменяется от насыпной до плотности монолитного материала. Предположим, что после достижения минимального давления прессования происходит деформирование частиц наполнителя и увеличение радиуса контактной поверхности  $c_f$ . Это приводит к уменьшению расстояния между частицами на  $2h_f$ , уменьшению объема ячейки и соответственно к увеличению степени ее наполнения. Для простой кубической упаковки (рис. 2) объемная степень наполнения в случае контакта частиц (при высоких степенях наполнения и неоднородности распределения частиц наполнителя в объеме матрицы) выражается в виде

$$v_f = \frac{4}{3} \frac{\pi d_f^3}{(2d_f - 4h_f)^3}, \quad (20)$$

где

$$h_f = r_f - \frac{1}{2} \sqrt{4r_f^2 - c_f^2}, \quad (21)$$

$d_f$  – средний диаметр частицы ( $r_f = 0.5d_f$ ),  $c_f$  – радиус контактной поверхности.

Из формулы (20) видно, что при отсутствии контактной поверхности между частицами ( $c_f = 0$ ) предельная степень заполнения элементарной ячейки равна  $\pi/6$ . Совместное решение уравнений (17) и (20) позволяет оценить контактное термическое сопротивление дисперсного наполнителя в зависимости от приложенного давления.

#### Межфазное равновесие при сдвиге

Рассмотрим элементарный объем наполненного полимера. Известно, что конечный размер выделенного элемента при сдвиге обусловливается межфазным равновесием между процессами фрагментации и коалесценции и описывается двумя безразмерными параметрами: критерием Вебера  $W_{E, cr}$ , с одной стороны, и отношением вязкостей фаз  $k$  – с другой. Эти параметры выражаются следующим образом:

$$W_{E, cr} = \frac{\eta_m R_{cr} \dot{\gamma}}{\delta_{SL}} \quad (22)$$

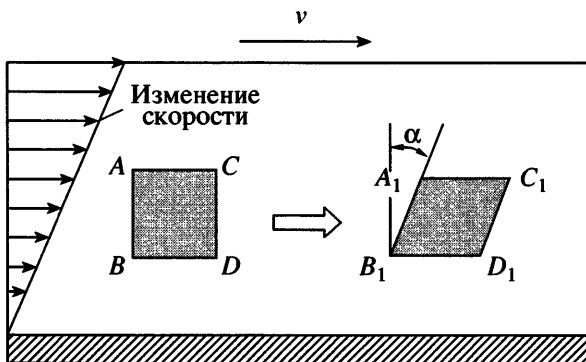


Рис. 3. Сдвиг между параллельными пластинаами [27].

$$k = \frac{\eta_f}{\eta_m} \quad (23)$$

Здесь  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига,  $\eta_m$ ,  $\eta_f$  – вязкость матрицы и дисперсной фазы,  $R_{cr}$  – размер элемента,  $\delta_{SL}$  – поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Для определения конечного размера дисперсной частицы при экструзионном смешении использовано эмпирическое соотношение [26]

$$d_f = \frac{\delta_{SL} F(k)}{\dot{\gamma} \eta_m} \quad (24)$$

( $F(k)$  – функция, которая зависит от вязкости матрицы и дисперсной фазы).

Сдвиговое деформирование полимера, наполненного твердыми частицами, приводит к уменьшению толщины полимерной прослойки, а также к распаду существующих агломератов дисперсного наполнителя. По достижении определенного значения деформации сдвига размер частиц наполнителя остается постоянной величиной, в среднем он равен  $d_f$ .

#### Толщина полимерной прослойки как следствие сдвиговых деформаций в червячном экструдере

Процесс смешения в червячном экструдере может рассматриваться как течение, при котором происходит сдвиговая деформация выбранного элемента между двумя параллельными пластинаами [27] (рис. 3). Элемент  $ABCD$  деформируется в

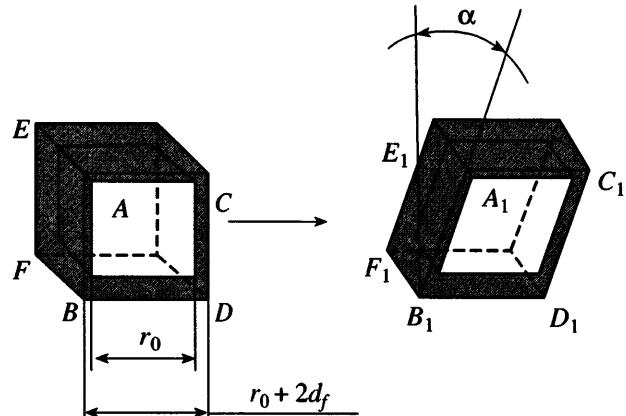


Рис. 4. Сдвиг кубического элемента полимера, покрытого частицами наполнителя.

элемент  $A_1B_1C_1D_1$  в результате того, что скорость вдоль  $AC$  больше, чем вдоль  $BD$ .

Принимая, что выделенный элемент полимера полностью покрыт частицами наполнителя (рис. 4), объемное содержание наполнителя (для элемента, имеющего форму куба) можно определить по формуле

$$v_f = 1 - \frac{r^3}{(r + 2d_f)^3} \quad (25)$$

Толщина полимерной прослойки  $r$  в зависимости от среднего значения накопленного сдвига  $\gamma$  определяется следующим образом [28]:

$$r = \frac{r_0}{\gamma v_f} \quad (26)$$

Толщина прослойки полимера зависит от вязкости компонентов. Тогда соотношение (26) можно представить в виде

$$r = \frac{r_0}{\gamma v_f} = \frac{r_0 \eta_f}{v_f \dot{\gamma} \eta_m} \quad (27)$$

#### Статистическое распределение частиц

Если учесть, что расстояние между частицами наполнителя  $r$  в материале со статистическим распределением – случайная величина, как это предполагалось в работах [29, 30], а диаметр частиц наполнителя различен, то характерный размер элементарной полимерной ячейки  $\zeta$  (рис. 5) также является случайной величиной. При этом  $\zeta = \xi_1 + \xi_2 + r$ . Здесь  $\xi_1$  и  $\xi_2$  – половины длины

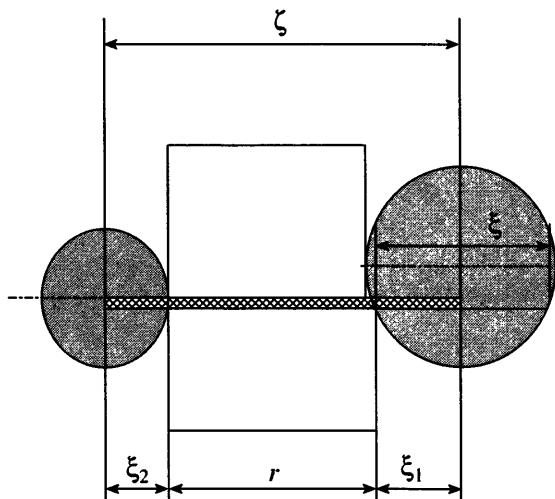


Рис. 5. Схема элементарной ячейки.

хорд, проведенных через частицы. Объемное содержание матрицы  $v_m^0$  тогда можно определить как

$$v_m^0 = \frac{r}{\zeta} = \frac{r}{\xi_1 + \xi_2 + r} \quad (28)$$

Вычисление объемного содержания матрицы в данном случае сводится к вычислению математического ожидания диаметра частиц наполнителя и может быть выполнено, если известна плотность их распределения. В данном случае соотношение (28) будет таким:

$$v_m^0 = \frac{r}{r + \langle d_f \rangle} \quad (29)$$

Совместно решая уравнения (22)–(24), (27) и (29), получим формулу для определения  $v_m^0$

$$v_m^0 = \frac{r}{r_0} = \eta_m \frac{d_f \dot{\gamma}}{\delta_{SL} v_f \gamma} \quad (30)$$

Общее уравнение для определения термического сопротивления на основании зависимостей (14), (17), (18) и (30) принимает вид

$$\chi_0 = \chi_m \eta_m \frac{d_f \dot{\gamma} (1 - P)}{\delta_{SL} v_f \gamma} + \chi_{f1} + \chi_{f2}, \quad (31)$$

соответственно теплопроводность равна

$$\lambda_0 = (\chi_0)^{-1} \quad (32)$$

### Взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей

Как видно из выражения (31), межфазное поверхностное натяжение  $\delta_{SL}$  на границе полимер–наполнитель характеризует смачиваемость наполнителя расплавом полимера и является фактором, который определяет толщину граничного слоя и соответственно влияет на коэффициент теплопроводности материала [31, 32]. С точки зрения термодинамики, межфазное поверхностное натяжение  $\delta_{SL}$  и угол смачивания  $\theta$  характеризуют взаимодействие двух систем и зависят от поверхностных натяжений компонентов наполнитель–воздух ( $\delta_{SV}$ ) и полимер–воздух ( $\delta_{LV}$ ) [33]

$$\delta_{LV} \cos \theta = \delta_{SV} - \delta_{SL} \quad (33)$$

Для сыпучих материалов угол смачивания  $\theta$  можно рассчитать по уравнению Уошбурна [34]

$$K \delta_{LV} \cos \theta = \frac{\eta_L M_p^2}{\rho_L t_p}, \quad (34)$$

где  $K$  – константа пористости (или капиллярная константа),  $\eta_L$  – вязкость жидкости,  $\rho_L$  – плотность жидкости,  $M_p$  – масса жидкости, проникшей в капиллярную систему с течением времени  $t_p$ .

Расчет межфазного поверхностного натяжения на границе полимер–наполнитель при известных значениях поверхностного натяжения компонентов  $\delta_{LV}$  и  $\delta_{SV}$  сводится к уравнению [35–37]

$$\delta_{SL} = \delta_{LV} + \delta_{SV} - 2 \sqrt{\delta_{LV} \delta_{SV}} e^{-\beta(\delta_{LV} - \delta_{SV})^2}, \quad (35)$$

в котором  $\beta$  – экспериментальная константа, определенная Нойманном и равная  $1.247 \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{мДж}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Исследовали термопластичные материалы, наполненные дисперсными частицами. В качестве матричного полимера использовали ПА-6 (Ultramid B3, BASF), в качестве наполнителей – оксид алюминия (фирмы ALCOA CL 4400) и частицы меди (Cubrotec 5000 фирмы “Schlenk”). Средний размер частиц оксида алюминия составлял ~6.8 мкм, удельная поверхность по BET – 0.6 м<sup>2</sup>/г. Частицы медного наполнителя имеют форму пластинок со средним размером ~45 мкм.

### Изготовление образцов

Дисперсный наполнитель дозировали в двухшnekовый экструдер, где происходило его смешение с матричным полимером при следующих режимах: температура расплава 280°C, производительность экструдера 7 кг/ч, скорость сдвига 800–900 с<sup>-1</sup>. Экструдированные стренги измельчали в гранулы размером 3–5 мм. Из полученных гранул изготавливали пластины 50 × 50 × 2 мм методом литья под давлением. Содержание наполнителя варьировали от 5 до 60 об. %.

### Измерения

**Поверхностное натяжение расплава полимера.** Поверхностное натяжение полиамида определяли методом неподвижной капли [37, 38]. Исследовали форму капли расплава, лежащей на твердой несмачиваемой (плохо смачиваемой) подложке. В зависимости от контура капли, разности плотности газовой и жидкой фаз вычисляли поверхностное натяжение расплава полимера при 280°C.

**Поверхностное натяжение дисперсного наполнителя.** Измерения осуществляли капиллярным методом (рис. 6). Наполнитель предварительно высушивали и засыпали в специальные стеклянные колбы, вместо дна у которых был установлен стеклянный фильтр. При этом жидкость могла свободно подниматься вверх, а наполнитель оставаться в колбе и не просыпаться.

При контакте с наполнителем жидкость в результате капиллярного эффекта проникала внутрь, что приводило к увеличению массы, которую измеряли через промежуток времени (с интервалом в 1 с). Согласно теории Уошбурна, определяли капиллярную константу и краевой угол смачивания по уравнению (34).

Применяемые жидкости и характеристики их свойств приведены в табл. 1.

**Сдвиговая вязкость расплава полимера.** Измерения сдвиговой вязкости расплава полимера проводили с помощью капиллярного вискозиметра при 260 и 280°C в интервале скорости сдвига 20–10<sup>4</sup> с<sup>-1</sup>.

**Измерения коэффициента теплопроводности.** Принцип измерения основан на определении температуры в образце после выделения определен-

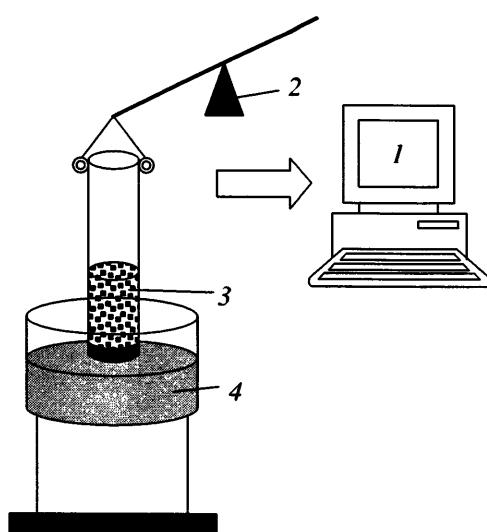


Рис. 6. Схема измерения поверхностного натяжения наполнителя: 1 – компьютер, 2 – электрические весы, 3 – дисперсный наполнитель, 4 – сосуд с тестируемой жидкостью.

ного количества теплоты от нагревательного элемента, изготовленного в виде тонкой пластиинки (Hot-Disk-метод) [39, 40].

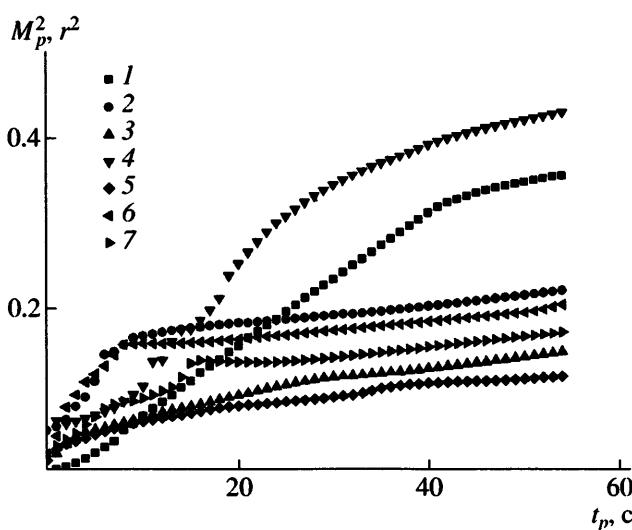
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Поверхностное натяжение дисперсного наполнителя

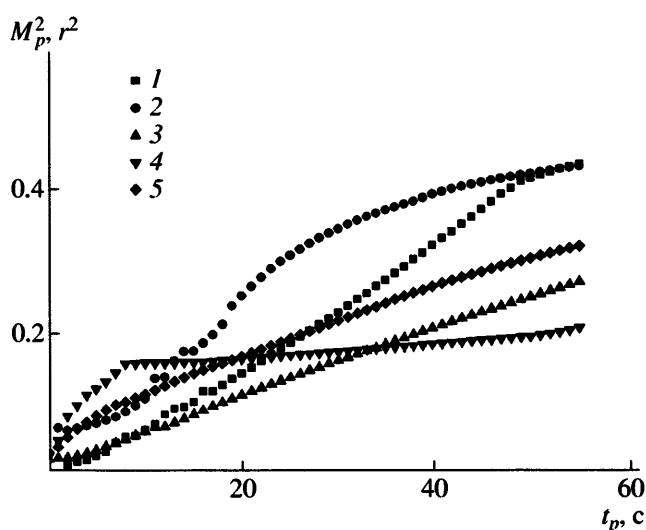
Капиллярную константу определяли при использовании N-гексана. При этом допускалось, что происходит полное смачивание наполнителя и краевой угол смачивания равен нулю ( $\cos \theta = 1$ ). Средние значения поверхностного натяжения порошков находили по экспериментальным зависимостям изменения квадрата массы  $M_p^2$  жидкости,

Таблица 1. Характеристики жидкостей, используемых для эксперимента

Жидкость	Вязкость, мПа с	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Поверхностное натяжение, мН/м
N-гексан	0.308	0.6603	18.43
Вода	1.002	0.9982	72.75
Формамид	3.81	1.1334	58.2
Дийодметан	2.76	3.3254	50.8
ДМСО	2.15	1.1014	44
Бензанол	6.44	1.0419	39
ДМФА	0.899	0.9487	37.2



**Рис. 7.** Экспериментальные зависимости  $M_p^2$  от  $t$  для оксида алюминия: 1 – гексан, 2 – вода, 3 – формамид, 4 – дийодметан, 5 – бензанол, 6 – ДМФА, 7 – ДМСО.



**Рис. 8.** Экспериментальные зависимости  $M_p^2$  от  $t$  для медного наполнителя: 1 – гексан, 2 – дийодметан, 3 – бензанол, 4 – ДМФА, 5 – ДМСО.

проникшей в порошок, с течением времени  $t_p$  (рис. 7, 8), согласно методике [34–36], с использованием соотношения (34).

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз полимер–наполнитель вычисляли по соотношению (35). Результаты приведены в табл. 2 (для полиамида 6 принимали поверхностное натяжение при 280°C, равное 37.9 мН/м).

### Теплопроводность

**Теплопроводность порошков.** Коэффициенты теплопроводности чистого наполнителя определяли по уравнению (15). На рис. 9 представлена рассчитанная зависимость теплопроводности порошкового наполнителя от приложенного давления.

С ростом давления увеличивается контактная поверхность частиц из-за возникающих деформаций.

**Таблица 2.** Поверхностное натяжение порошков

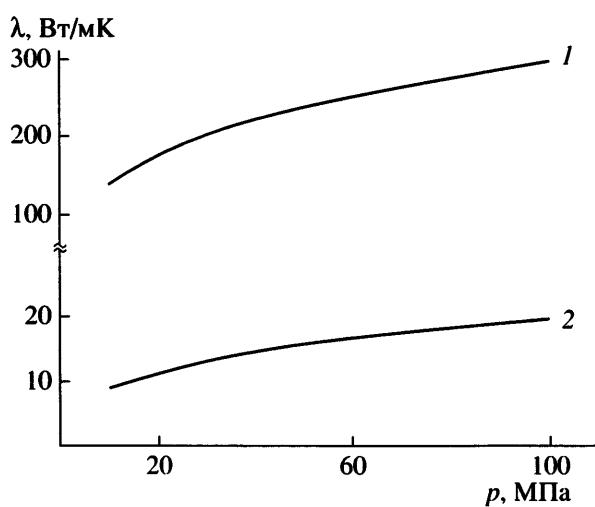
Модель	Поверхностное натяжение на границе с воздухом/полимером, мН/м	
	оксид алюминия	меди
Нойман	25.5 ± 3.3/2.4	20.0 ± 0.1/4.9 ± 0.1
Овенс и Вендт	21.5 ± 0.1/4.2 ± 0.1	23.0/3.5
By	27.3 ± 0.1/1.8 ± 0.1	21.4 ± 0.1/4.2 ± 0.1

ций, что ведет к уменьшению переходного сопротивления и соответственно к увеличению коэффициента теплопроводности.

При изготовлении исследуемых образцов методом литья под давлением максимальное давление в полости формы составляло 60 МПа. Согласно уравнению (15), теплопроводность для дисперсного наполнителя максимально составляет ~16.5 Вт/мК для оксида алюминия и ~251 Вт/мК для меди вместо соответственно 30 и 350 Вт/мК, взятых из справочной литературы для тех же монолитных материалов. Значения теплопроводности 16.5 и 251 Вт/мК использовали для дальнейших вычислений.

**Определение теплопроводности смесей.** Как упоминалось выше, предлагаемая модель основана на определении средней толщины полимерного слоя между частицами. На рис. 10 приведена теоретическая зависимость средней толщины полимерной прослойки между частицами от содержания наполнителя, рассчитанная с учетом вязкости матричного полимера, диаметра частиц наполнителя и поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

На рис. 11 представлены результаты расчетов коэффициентов теплопроводности наполненного полиамида в зависимости от объемного содержания наполнителя по сравнению с другими моделями.

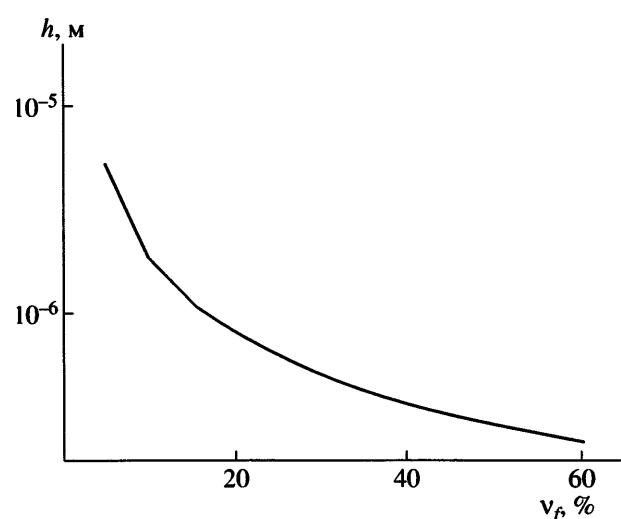


**Рис. 9.** Изменение теплопроводности порошкового наполнителя под воздействием давления: 1 – медь, 2 – оксид алюминия.

ми. Для вычислений принимались значения величин из табл. 3. Как видно, экспериментальные данные удовлетворительно коррелируют с результатами вычислений. Реализация изложенного подхода в свою очередь связана с дополнительным нахождением ряда технологических и физических параметров, что приводит к некоторой громоздкости теоретического определения коэффициента теплопроводности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Качество изделий из пластмасс зависит наряду с другими факторами от того, каким образом частицы наполнителя распределены в объеме полимера. Для больших степеней наполнения начинает преобладать контактное взаимодействие между соседними частицами, в результате резко возрастает коэффициент теплопроводности.



**Рис. 10.** Зависимость средней толщины полимерной прослойки от объемного содержания наполнителя.

Увеличение среднего диаметра частиц и вязкости расплава полимера приводят к росту толщины полимерного слоя между частицами при одинаковых режимах процесса смешения. Соответственно значение коэффициента теплопроводности уменьшается.

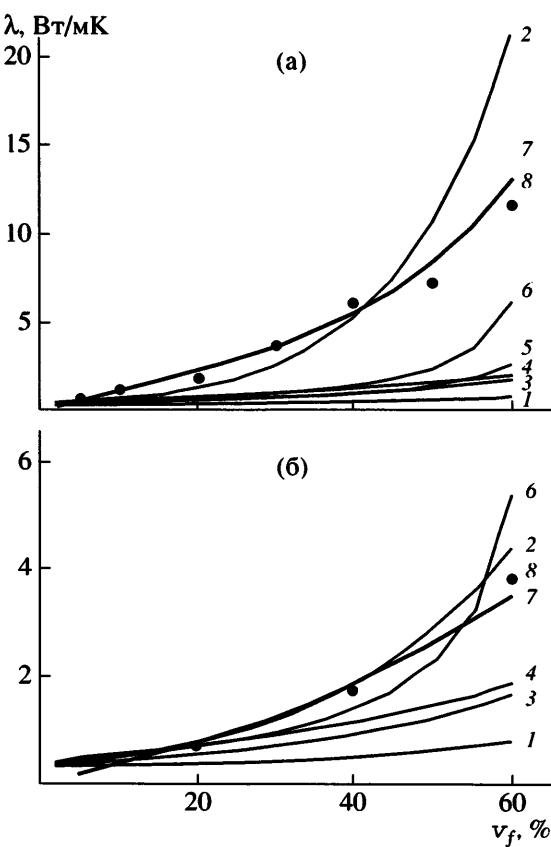
В ряде случаев существующие аналитические модели удовлетворительно описывают теплофизические свойства только при малых степенях наполнения. Однако некоторые из них не учитывают структуру и взаимодействие компонентов, а также роль технологического процесса изготовления материала. Взаимодействие полимера и наполнителя определяет толщину межфазного слоя и соответственно характер распределения теплового потока в объеме материала.

Предлагаемая модель основана на определении средней толщины полимерной прослойки

**Таблица 3.** Величины, используемые для вычислений

Материал	Коэффициент теплопроводности порошка при давлении 60 МПа, Вт/мК	Размер частиц, мкм	Поверхностное натяжение на границе полимер–наполнитель, мН/м	Вязкость расплава полимера, Па с	Скорость сдвига, с <sup>-1</sup>	Среднее значение накопленного сдвига
ПА-6 + оксид алюминия	16.5	6.8	2.1	29.5	915	875
ПА-6 + медный наполнитель	251	5.22*	4.2	27.8	822	800

\* Для частиц был определен эквивалентный диаметр.



**Рис. 11.** Прогнозирование коэффициента теплопроводности материалов: а – на основе оксида алюминия, б – на основе меди; 1 – уравнение (2), 2 – уравнение (3), 3 – модель Максвелла, 4 – модель Рассела, 5 – модель Левиса, 6 – модель Ченга и Вэчона, 7 – описанная модель, 8 – экспериментальные значения.

между частицами, статистически распределенными в объеме матрицы. Она позволяет учитывать влияние размера частиц, свойства компонентов и их взаимодействия на теплопроводность смеси при изготовлении материала методом экструзии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suzhu Yu, Hing P., Xianuo Hu // Composites. A.* 2002. V. 33. № 2. P. 289.
2. *Amesöder S., Ehrenstein G.W. Hochgefüllte Kunststoffe mit definierten magnetischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften / Herausgeber G.W. Ehrenstein, D. Drummer. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 2002.*
3. *Tavman I.H. // Heat Mass Transfer.* 1998. V. 25. № 5. P. 723.
4. *Cherkaev A.V., Gibiansky L.V. // Int. J. Solids Structures.* 1996. V. 33. P. 2609.
5. *Fusheng Ni // Int. J. Heat Mass Transfer.* 1997. V. 40. № 4. P. 943.
6. *Srinivasan D., Natarajan T.S., Rangarajan G., Bhat S.V., Wessling B. // Solid State Commun.* 1999. V. 110. № 9. P. 503.
7. *Jäckel M. // Cryogenics.* 1995. V. 35. № 11. P. 713.
8. *Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. // Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. № 9. P. 1887.
9. *Kuriger R.J., Alam M.K., Anderson D.P., Jacobsen R.L. // Composites. A.* 2002. V. 33. № 3. P. 53.
10. *Sevostianov I., Verijenko V., Kachanov M. // Composites. B.* 2002. V. 33. № 5. P. 205.
11. *Schwarz M., Bauhofer W., Schulte K. // Polymer.* 2002. V. 43. № 10. P. 3079.
12. *Bruggeman D.A.G. // Ann. Phys.* 1953. V. 24. № 5. P. 636.
13. *Maxwell J.C. A Treatise on Electricity and Magnetism.* New York: Dover, 1954.
14. *Cheng S.C., Vachon R.I. // Int. J. Heat Transfer.* 1969. V. 12. P. 249.
15. *Tsao G.T.-N. // Ind. Eng Chem.* 1961. V. 53. № 5. P. 395.
16. *Okamoto S., Ishida H. // J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. P. 1689.
17. *Russel H.W. // J. Am. Ceram. Soc.* 1935. V. 18. № 1. P. 1.
18. *Lewis T., Nielsen L. // J. Appl. Polym. Sci.* 1970. V. 14. P. 1449.
19. *Hamilton R.L. Dissertation. University of Oklahoma,* 1960.
20. *Baschirow A., Seleznev // Plaste Kautsch.* 1976. V. 23. P. 656.
21. *Agari Y., Uno T. // J. Appl. Polym. Sci.* 1985. V. 30. P. 2225.
22. *Scarisbrick R.M. // J. Appl. Phys.* 1973. V. 16. № 6. P. 2098.
23. *Agari Y., Tanaka M., Nagai S., Uno T. // J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. P. 1429.
24. Гуль В.Е., Шенфильд Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
25. *Holm R. // Electric Contacts.* Berlin: Springer-Verlag, 2000.
26. *Wu S. // Polym. Eng Sci.* 1987. V. 27. № 5. P. 335.

27. *Rauwendaal C.* Mixing in Polymer Processing. London: Dekker, 1991.
28. *Mohr W.D., Saxton R.L., Jepson C.H.* // Ind. Eng Chem. 1957. V. 49. P. 1855.
29. *Волков С.Д., Ставров В.П.* Статистическая механика композиционных материалов. Минск: БГУ, 1978.
30. *Марков А.В.* Дис. ... канд. техн. наук. Минск: Белорусский гос. техн. ун-т, 2001.
31. *Kinloch A.J.* Adhesion and Adhesives. Science and Technology. London: Springer-Verlag, 1987.
32. *Липатов Ю.С.* Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.
33. *Moy E., Neumann A.W.* // Colloids Surf. 1990. V. 43. P. 349.
34. *Washburn E.W.* // Phys. Rev. 1921. V. 17. P. 273.
35. *Neumann A.W., Kwok D.Y.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1999. V. 81. P. 167.
36. *Grundke K., Augsburg A.* // J. Adhesion Sci. Technol. 2000. V. 14. № 5. P. 765.
37. *Kolb R., Ehrenstein G.W.* Bestimmung der Einflussgrößen auf die Oberflächenspannung thermoplastischer Polymeren. Interner Bericht. Lehrstuhl für Kunststofftechnik Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.
38. *Wulf M., Michel S., Jenschke W., Uhlmann P., Grundke K.* // J. Phys. Chem. 1999. V. 17. № 1. S. 3899.
39. *Hammerschmidt U., Sabuga W.* // J. of Thermophys. 2002. V. 21. P. 1255.
40. *Gustavson S.E.* // Rev. Sci. Instrum. 1991. V. 62. № 3. P. 797.

## Thermal Conductivity of Polymers Filled with Dispersed Particles: A Model

A. V. Markov

*Belarussian Technological Institute,  
ul. Sverdlova 13a, Minsk, 220050 Belarus  
e-mail: zuanlun@yahoo.com*

**Abstract**—A method for calculation of the thermal conductivity coefficient in polymers filled with dispersed particles is proposed. This model is based on estimation of the mean width of a polymer layer between the particles that are randomly distributed in space. This model makes it possible to allow for the effect of particles' dimensions, interaction between components, and their characteristics in the course of processing via extrusion.