

05

Температуропроводность антифрикционных полимерных композитов

© В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, М.А. Суслов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
ФГУП Центральный научно-исследовательский институт материалов,
С.-Петербург
E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 марта 2007 г.

Исследовали изменение коэффициента температуропроводности с матрицей из поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (PDPO) при наполнении порошками меди и алюминия, нитевидными кристаллами SiC и TiO₂ и отрезками волокон: угольного, полиамидбензиимидазольного (PABI) и стеклянного. Увеличение коэффициента температуропроводности композита при введении наполнителей объяснено образованием граничных слоев матрицы около частиц наполнителя. Молекулы в таких слоях уложены параллельно поверхности наполнителя, что и обуславливает увеличение коэффициента температуропроводности. Найдено, что величина коэффициента температуропроводности композита экспоненциально уменьшается при увеличении среднего расстояния между частицами наполнителя. Толщина граничных слоев изменяется от 1 до 60 μm в зависимости от наполнителя.

PACS: 65.60.+a

Введение. В последние десятилетия антифрикционные полимерные материалы широко используются в приборах и механизмах, при работе которых возникают резкие изменения температуры. Скорость изменения температуры в нестационарных условиях принято характеризовать коэффициентом температуропроводности a . Известно, что при введении наполнителей в полимеры величину коэффициента температуропроводности композитов можно изменять более чем на порядок [1–5].

Часть исследователей полагает, что механизм изменения температуропроводности можно описать так же, как и электропроводности, т. е. на основе теории протекания [2–5]. Предполагается, что при критической концентрации наполнителя его частицы соединяются в непрерывную цепочку, по которой тепло перетекает от одной поверхности тела к противоположной. Такие представления хорошо описывают экспериментальные данные, когда температуропроводность наполнителя в 10^8 – 10^{10} раз [4] больше, чем матрицы. Однако температуропроводность матрицы и наполнителей отличаются, как правило, не более чем в 10^3 раз. Кроме того, между матрицей и наполнителем всегда существует высокое контактное тепловое сопротивление. По этим причинам такой способ описания плохо согласуется с экспериментом [1,2], в особенности при невысоких степенях наполнения. Другая часть исследователей рассматривает композит как набор из параллельно или последовательно включенных элементов с коэффициентами температуропроводности матрицы и наполнителя [5]. При таком описании приходится эмпирическим путем выбирать комбинацию соединения таких элементов друг с другом [5].

В этих подходах предполагается, что свойства матрицы остаются неизменными при формировании композита. Между тем в последние годы накопились данные, что теплофизические параметры матрицы существенно изменяются в граничных слоях с наполнителями [6–9]. Толщина таких слоев может достигать $100 \mu\text{m}$. Когда концентрация наполнителя меньше 10–20 vol.%, граничные слои могут внести существенный вклад в температуропроводность композита.

Цель данной работы — описание температуропроводности наполненных композитов, учитывающее свойства граничных слоев матрицы.

Объекты исследований. В качестве матрицы использовали термостойкий полимер — PDPO. Коэффициент его температуропроводности $a_m 0.33 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$. Наполнителями являлись порошки металлов — меди и алюминия, нитевидных кристаллов — SiC и TiO₂ и отрезков высокоориентированных волокон: угольного, PAB1 и стеклянного. Геометрические размеры частиц наполнителей (диаметр d , длина l) и коэффициенты их температуропроводности a_f приведены в таблице. Интерес к композитам с такой матрицей и наполнителями вызван тем, что они используются для узлов сухого трения прецизионного машиностроения [10,11].

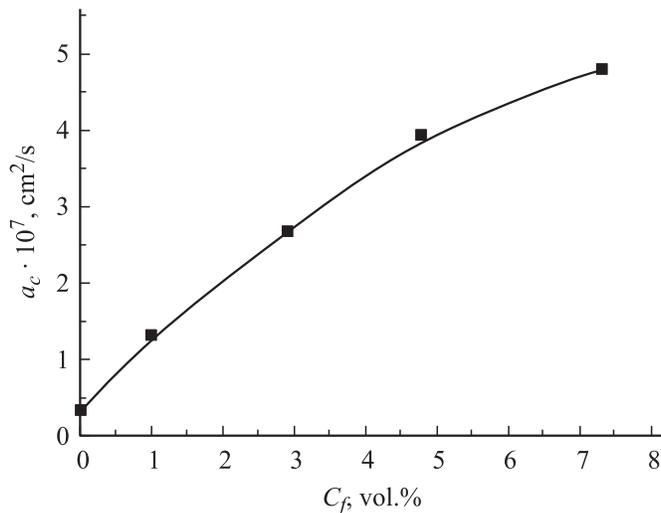


Рис. 1. Зависимость коэффициента температуропроводности композита a_c с матрицей из PDPO от концентрации меди.

Метод исследований. Коэффициент температуропроводности a при комнатной температуре рассчитывали по известной формуле

$$a = \frac{K}{C\rho},$$

где K — коэффициент теплопроводности, C — теплоемкость, а ρ — плотность. Величины K , C и ρ измеряли на установках, построенных в лаборатории.

Результаты измерений. Измерения показали, что в согласии с литературными данными коэффициент температуропроводности композита a_c растет с увеличением объемной концентрации наполнителей (рис. 1). Однако его прирост $\Delta a_c \equiv a_c - a_m$, где a_m — коэффициент температуропроводности матрицы, неоднозначно связан с коэффициентом температуропроводности наполнителя a_f . Например, значения Δa_c композитов, наполненных 5 vol.% меди и угольного волокна, отличаются на $\approx 20\%$ ($4 \cdot 10^7$ и $3.3 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$), а коэффициенты температуропроводности наполнителей в 20 раз (см. таблицу). Коэффициенты

Размеры и коэффициенты температуропроводности частиц наполнителей

| Наполнитель | Вид частиц | $d, \mu\text{m}$ | l, mm | $a_f \cdot 10^7, \text{cm}^2/\text{s}$ |
|------------------|----------------------|------------------|----------------|--|
| Cu | Порошки | 3 | — | 1200 |
| Al | | 0.1 | — | 1300 |
| SiC | Нитевидные кристаллы | 3.5 | 7 | 600 |
| TiO ₂ | | 2.5 | 0.35 | 400 |
| Угольное | Отрезки | 7 | 3 | 55 |
| РАВИ | волокон | 15 | 3 | 0.3 |
| Стеклоянное | | 5 | 3 | 7 |

температуропроводности Cu и Al близки, а Δa_c композитов с этими наполнителями отличается в ≈ 2.5 раза ($4 \cdot 10^7$ и $1.6 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$). Эти результаты противоречат представлениям о том, что изменение температуропроводности обусловлено только ростом концентрации наполнителей.

Результаты расчетов коэффициента температуропроводности модели из параллельно или последовательно соединенных элементов с коэффициентами температуропроводности матрицы и наполнителя не согласуются с данными измерений. Так, для композита, наполненного порошком меди, при параллельном соединении элементов расчетное значение a_c оказалось на порядок больше измеренного, а при последовательном соединении — практически не зависит от концентрации наполнителя. Очевидно, что, как это и делается в литературе [10–14], подобрав концентрации параллельно и последовательно соединенных элементов, можно было добиться удовлетворительного описания результатов расчета и эксперимента для композита при определенной концентрации наполнителя. Однако при изменении концентрации или вида наполнителя приходится заново подбирать концентрации таких элементов. Этот же вывод был сделан в [5].

Как уже упоминалось, в последнее время накопились факты, показывающие, что в композитах вокруг частиц наполнителей образуются граничные слои матрицы [6–9]. Молекулы в этих слоях укладываются параллельно поверхности наполнителя [7]. При этом основной скелет молекул „выпрямляется“ [6], что обеспечивает их плотную укладку. Температура стеклования PDPO составляет $\approx 480 \text{ K}$. Поэтому

при комнатной температуре молекулярная подвижность отсутствует и „выпрямление“ цепных молекул вызывает исчезновение колебаний, соответствующих их „изгибам“ (гош–изомерам). В результате резко уменьшается рассеяние колебаний, увеличивается длина свободного пробега фононов и растет тепло- и температуропроводность [12,13]. Поэтому рост температуропроводности композита при увеличении концентрации наполнителей может быть связан с увеличением температуропроводности граничных слоев матрицы вокруг частиц наполнителя.

Оценим среднее расстояние L между частицами наполнителя в единицах их диаметра L/d .

Будем полагать, что частицы порошков имеют вид шаров. В этом случае величину L/d можно оценить как

$$\frac{L}{d} \approx \frac{0.8}{\sqrt[3]{C_f}},$$

где C_f — концентрация наполнителя.

Ранее проведенные исследования [8] показали, что отрезки волокон и нитевидные кристаллы в композите укладываются приблизительно параллельно друг другу. В этом случае среднее расстояние между их осями можно оценить как

$$\frac{L}{d} \approx \frac{0.9}{\sqrt{C_f}}.$$

Анализ экспериментальных данных показал, что $\ln \Delta a_c$ уменьшается линейно от относительного расстояния L/d между частицами наполнителя (рис. 2)

$$\ln \Delta a_c \approx \ln \Delta a_0 - \chi \frac{L}{d}$$

или

$$\Delta a_c \approx \Delta a_0 \exp\left(-\chi \frac{L}{d}\right),$$

где Δa_0 — эффективное значение прироста коэффициента температуропроводности при введении наполнителя при $L \rightarrow 0$, а $\chi = \frac{\partial(\Delta a)}{\partial a}$ — относительное изменение его величины при единичном изменении L/d .

Эти эмпирические выражения выполняются в диапазоне $L/d = 1.5-7.5$ или относительных расстояний между поверхностями частиц от 0.5 до 6.5. Очевидно, что они перестают быть справедливыми при

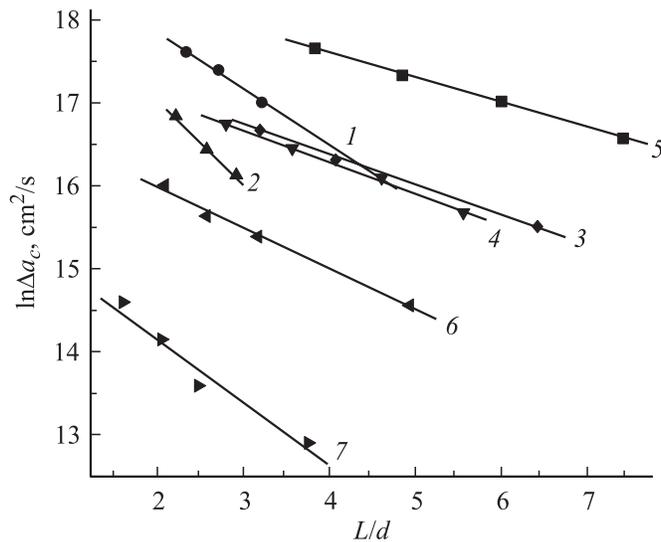


Рис. 2. Зависимость прироста коэффициента температуропроводности Δa_c композита с матрицей из PDPO от среднего расстояния между частицами наполнителя: порошки — Cu (1), Al (2); нитевидные кристаллы — SiC (3) и TiO₂ (4); отрезки волокон — углеродные (5), стеклянные (6), PABl (7).

$L \rightarrow d$, когда образуются непрерывные теплопроводящие цепочки из частиц наполнителя и резко увеличивается его коэффициент температуропроводности [2,3].

С другой стороны, полученные результаты показывают, что граничный слой не имеет резкой границы. Оценим его толщину D как расстояние, на котором величина Δa_c уменьшается на порядок по сравнению с эффективным предельным значением $\Delta a_0 \exp(-\chi)$. Расчеты показали, что наибольшую толщину $60 \mu\text{m}$ этот слой имеет в композите, наполненном отрезками волокон PABl, а наименьшую — $1 \mu\text{m}$ — в наполненном порошком Al. Композиты с другими наполнителями имеют промежуточные значения толщины граничных слоев. Исследования напряжений в граничных слоях полиамида 66 на поверхности металлов, выполненные при помощи ИК-спектроскопии [19, 20], показали, что толщина граничных слоев достигает $100 \mu\text{m}$, а возмущающее влияние

поверхности уменьшается экспоненциально от расстояния до границы с металлом. Близкие значения толщины таких слоев $100\ \mu\text{m}$ были получены в [9] при исследовании прочности композитов, исследованных в данной работе.

Заключение. Таким образом, изменение коэффициента температуропроводности композита с матрицей из PDPO при введении наполнителей вызвано образованием граничных слоев, температуропроводность которых больше, чем остальной матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-01216а).

Список литературы

- [1] *Progelhof R.C., Throne J.L., Ruetsch R.R.* // *Polymer Eng. Sci.* 1976. Т. 16. P. 615–630.
- [2] *Bigg D.M.* // *Adv. Polymer Sci.* 1995. V. 119. P. 1–30.
- [3] *Matunya Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V.* // *Eur. Polymer J.* 2002. V. 38. P. 1887–1897.
- [4] *Matunya E.P.* // *Funct. Mater.* 1998. V. 5. P. 410–412.
- [5] *Kumultas D., Tavman I.H.* // *J. Thermoplastic Composite Mater.* 2006. V. 19. P. 441–455.
- [6] *Семенович Г.М.* Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 258 с.
- [7] *Gabaraeva A.D., Regel V.R., Filipov N.N., Leksovskij A.M.* // *Faserforschung und Textiltechnik.* 1978. В. 29. Н. 1. S. 13–15.
- [8] *Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Лебедев А.А.* // *Мех. композ. мат.* 1990. № 6. С. 978–983.
- [9] *Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Суслов М.А.* // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. В. 6. С. 135–138.
- [10] *Суслов М.А., Белов А.М.* и др. // Библиографический (аннот.) указатель отечественных и зарубежных материалов. 1987. Сер. 3. В. 10. С. 324–328.
- [11] *Суслов М.А., Лупинович Л.Н., Орехова Г.А., Юдкин Б.И.* // *Открытия. Изобретения.* 1976. № 42. С. 73.
- [12] *Kilian H.G., Pietralla M.* // *Polymer.* 1978. V. 19. P. 664–675.
- [13] *Griesinger A., Hurler W., Pietralla M.* // *Intern. J. Heat and Mass Transfer.* 1997. V. 40. N 13. P. 3049–3058.